H. Friedrich
Dr. Göttingen
1926.

Die Stereoisomerie des Hydrindans

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu

Göttingen

vorgelegt

von

Hermann Friedrich

aus Pfullingen (Württ.)

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

Referenten: Herr Prof. Windaus
Herr Privatdozent Dr. Hückel

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1926

Druck von G. Reichardt, Groitzsch (Bez. Leipzig).

Theoretischer Teil.

Das Kohlenstoffatom mit seinen vier Valenzen wird nach dem Vorschlag von Kekulé und van t'Hoff bildlich so dargestellt, daß es im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders steht; in dessen Ecken befinden sich die Substituenten, deren Verbindungslinien mit dem Kohlenstoffatom die Valenzlinien, oder kurz „Valenzen" heißen.

Eine Verknüpfung von mehreren Kohlenstoffatomen kommt zustande, wenn sich an eine beliebige Valenz des einen Atoms eine beliebige Valenz des nächsten Atoms in gerader Fortsetzung anschließt; an dieses können wieder analog neue Glieder treten. So entstehen Kohlenstoffketten, die frei drehbar sind. Bei bestimmten Phasen dieser Drehung, und bei einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffen strebt die Kette einer ringförmigen Konfiguration zu: wenn sie nämlich aus fünf Gliedern besteht, fällt die Verbindungslinie der beiden Endglieder mit je einer ihrer Valenzlinien fast zusammen, der Ringschluß vollzieht sich spannungslos.

Besteht die Kette aus weniger als fünf Kohlenstoffatomen, so müssen die Valenzen entweder aus ihrer Richtung abgelenkt oder geknickt werden, um überhaupt Ringschluß zu ermöglichen, und die entstehenden Kohlenstoffringe besitzen eine Spannung, die um so größer ist, je mehr die Gliederzahl sich von der Zahl 5 nach unten entfernt.

Alle ringförmigen Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme des Fünfrings besitzen danach eine Spannung, wenn man bei ihnen, wie Baeyer[1]) es tut, eine ebene Anordnung der Ringkohlenstoffatome annimmt. Dann zeigt auch das Cyclohexan eine Spannung, die — wenn man die

[1]) Baeyer, B. 18, 2279 (1885).

Ablenkung der Valenzen als Maß für die Spannung ansieht — $5^0 16'$ beträgt.

Nun zeigte aber fünf Jahre nach Baeyer Sachse[2]), daß man aus den Tetraedermodellen zwei vollkommen spannungsfreie, nicht ebene Cyclohexanmodelle aufbauen kann, von denen das eine, „unsymmetrische", eine beschränkte Drehbarkeit hat, während das andere, „symmetrische", starr ist[3]). Da aber nie ein Anhaltspunkt dafür gefunden wurde, daß das Cyclohexan in zwei Isomeren existiert, gerieten die Vorstellungen von Sachse bald wieder in Vergessenheit, bis Mohr[4]) am Modell zeigte, daß beide Formen durch eine einfache Drehung, bei der nur vorübergehend geringe Spannung im Ring auftritt, ineinander übergeführt werden können.

Das Studium der Monosubstitutionsprodukte des Cyclohexans[5]) hat bisher noch keine endgültige Aufklärung darüber geschaffen, ob vielleicht Substitution den Übergang ineinander verhindert, oder verlangsamt, und damit die Existenz zweier den Sachse'schen Modellen entsprechenden Monoderivate ermöglicht.

Auch bei den Disubstitutionsprodukten steht ebenfalls die Zahl der aufgefundenen Isomeren im Einklang mit der Annahme, daß die beiden Formen des Cyclohexans leicht ineinander übergehen können; es sind hier nur die zwei von der Theorie geforderten cis-trans-Isomeren bekannt. Die gegenseitige Lage der in cis- und trans-Stellung befindlichen Substituenten braucht aber bei dem dauernden Übergang von einer Grenzform zur anderen nicht festgelegt zu sein, wie etwa bei den cis- und trans-Derivaten des starren Cyclopropans, -butans und -pentans, denn während z. B. beim ebenen Fünfring die cis-Valenzen stets

---

[2]) Sachse, B. 23, 1365 (1890).

[3]) Siehe Modellphotographien Nr. 7.

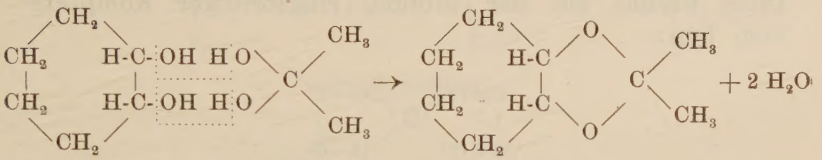
[4]) Mohr, J. p. (2) 98, 315 (1918).

[5]) Schrauth (B., 56, 1900, 1923) hat geglaubt, bei einem Substitutionsprodukt, dem Cyclohexyl-Cyclohexan Isomere isoliert zu haben, die sich von den beiden Sachse'schen Modellen ableiten. Seine Beweise sind jedoch nicht bündig.

in einer Ebene liegen müssen, und die trans-Valenzen mit einem Winkel von 120° auseinander streben, kommen für die cis-Valenzen des nicht ebenen Sechsrings alle möglichen Lagen zwischen 0° und 60°, bei den trans-Valenzen zwischen 60° und 180° vor.

Experimentelle Anhaltspunkte hierfür bieten die Untersuchungen von Boeseken[6]) und seinen Schülern, die die Leitfähigkeit von Borsäureverbindungen cyclischer Diole, sowie deren Acetonverbindungen untersuchten.

Hermans fand z. B., daß das cis-Cyclopentandiol glatt eine Acetonverbindung gibt, während dagegen beim cis-Cyclohexandiol die Entstehungsbedingungen für eine solche ungünstiger liegen.



Das läßt sich nur so erklären, daß der Cyclohexanring beweglich ist; die in cis-Stellung befindlichen OH-Gruppen — die aufeinander abstoßend wirken — können bis zu 60° ausweichen; dann erscheint die Bildung einer Acetonverbindung wenig begünstigt, und tatsächlich ist das Gleichgewicht

Diol + Aceton $\rightleftarrows$ Acetonverbindung + Wasser

zugunsten der linken Seite verschoben[7]).

Während also die cis-Valenzen beim Cyclohexan unter Umständen das Bestreben haben, sich aus ihrer günstigsten Lage zu entfernen, können sich umgekehrt die trans-Valenzen bis zu 60° nähern, sie werden dadurch den cis-Valenzen ähnlicher, die Substituenten kommen näher aneinander heran, und es wird hier Ringschluß in trans-Stellung möglich, während dies beim ebenen Fünfring nicht möglich ist, da die trans-Valenzen dauernd festbleiben.

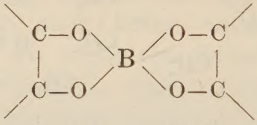
---

[6]) Boeseken, B. 56, 2411 (1923), siehe auch v. Loon, Diss. Delft 1919; Derx, R. 41, 312—342 (1922); Hermans, R. 40, 425 (1921).

[7]) Hermans, a. a. O. S. 347.

So vermag die trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure nach Bredt[8]) kein Anhydrid zu bilden, wohl aber die trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure[9]):

In allen diesen Fällen handelt es sich um Angliederung zweier Ringe in cis- bzw. trans-Stellung; denn auch die Erhöhung der Leitfähigkeit der Borsäure durch cyclische Diole beruht auf der Bildung ringförmiger Komplexe vom Typ:



Wenn man auch im allgemeinen geneigt ist, die Heteroringatome O und N einer CH_2-Gruppe sterisch gleichwertig zu setzen, so ist doch gerade im Hinblick darauf, daß bei der Bildung des Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrids die Kombination 6-Ring-trans-5-Ring entsteht, während sich die gleiche Kombination aus trans-Cyclohexandiol + Aceton nicht bildet, die Beantwortung der Frage von grundlegender Bedeutung, ob in einem rein carbocyclischen System eine solche trans-Verknüpfung eines 6- und 5-Rings möglich ist.

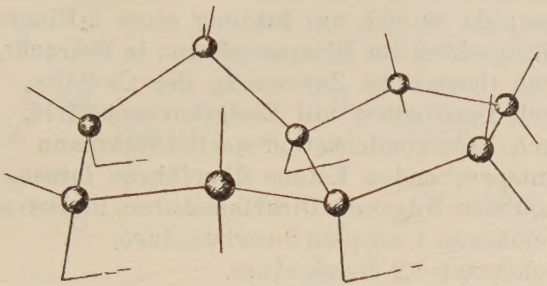
Daß für den einfachsten Fall, der Kombination zweier 6-Ringe, sowohl eine cis- wie eine trans-Verknüpfung in 1,2-Stellung stattfinden kann, ist schon von Mohr[10]) vorausgesagt worden, und Hückel[11]) hat dann auch bewiesen, daß

---

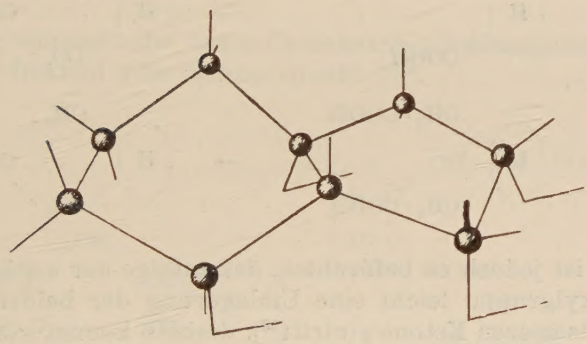
[8]) Bredt, A. 437,9 (1924); Perkin, Soc. 65, 572, 980 (1894).
[9]) Baeyer, A. 258, 169 (1890).
[10]) Mohr, J. pr. (2) 98,321 (1918); B. 55,230 (1922).
[11]) Hückel, A. 441, 1—48.

es zwei spannungsfreie Dekahydronaphtaline (= Dekaline) gibt, deren Isomerie auf cis-trans-Isomerie beruhen muß.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob sich auch ein 5-Ring in trans-Stellung an einen 6-Ring knüpfen läßt. Die Überlegung am Modell zeigt, daß sich



Cis-Hydrindan.



Trans-Hydrindan.

eine Anlagerung in cis-Stellung spannungslos vollzieht, während dem Ringschluß in trans-Stellung eine merkliche Spannung entgegenwirkt.

Außer dieser theoretischen Bedeutung hat die Verknüpfung von 6- und 5-Ring auch praktisches Interesse, da diese Ringkombination manchen Naturstoffen, vor allem der Cholesterinreihe, zugrunde liegt.

Es handelt sich also darum, das cis- und trans-Hydrindan[12]) — oder entsprechende Derivate — aus Stoffen zu synthetisieren, die zueinander im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen.

Die Synthese eines bicyclischen Ringsystems ist nach denselben Methoden durchzuführen, wie bei einem monocyclischen; da es sich um Bildung eines 5-Rings handelt, kommt Ringschluß aus Dicarbonsäuren in Betracht, die sich

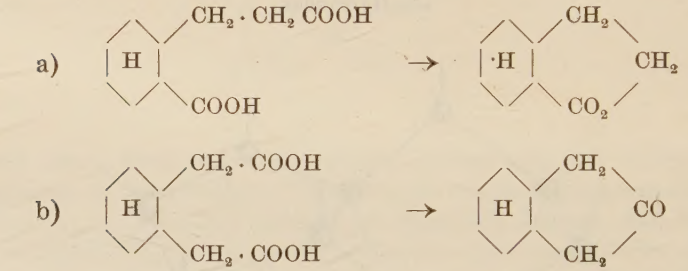
1. durch thermische Zersetzung der Ca-Salze,
2. durch Destillation mit Essigsäureanhydrid,
3. durch Esterkondensation nach Dieckmann

in die entsprechenden Ketone überführen lassen.

Es kommen folgende Dicarbonsäuren in Betracht:

a) Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure,

b) Cyclohexan-1,2-diessigsäure.



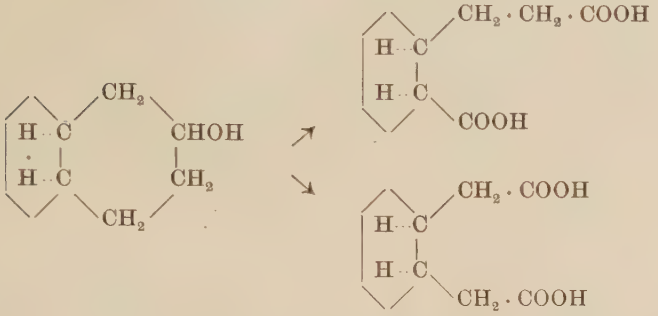
Bei a) ist jedoch zu befürchten, daß infolge der α-ständigen Carboxylgruppe leicht eine Umlagerung der beiden möglichen isomeren Ketone eintritt[13]), deshalb kommt vorläufig als Ausgangsmaterial nur die Hexahydrophenylendiessigsäure in Betracht, von der die cis- wie die trans-Form bekannt sind.

---

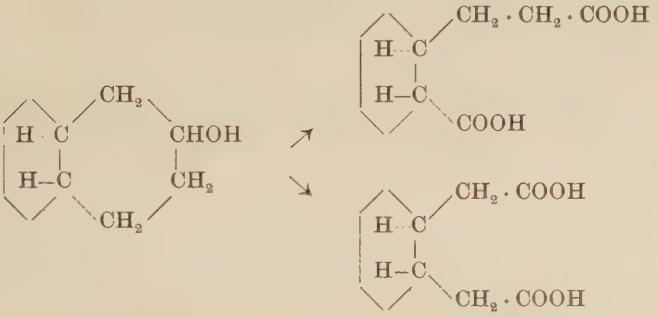
[12]) Der aromatische Kohlenwasserstoff, von dem sich der gesuchte, vollständig hydrierte Kohlenwasserstoff ableitet, ist das „Inden". Die Bezeichnung „Indan" für das vollkommen gesättigte Produkt wäre an sich durchaus gerechtfertigt, wenn nicht in der Literatur ein Zwischenprodukt der Hydrierung, das „Hydrinden", diesen Namen, wenn auch nicht ganz mit Recht, führte. Es sei deshalb das Endprodukt der Hydrierung des „Indens" „Hydrindan" genannt.

[13]) Diss. Goth, Diss. Brinkmann, Göttingen 1925.

Die cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure entsteht bei der Oxydation des cis-β-Dekalols vom Schmelzpunkt 105° mit Kaliumpermanganat neben der cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure[14]):



Analog entsteht die trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure aus trans-β-Dekalol vom Schmelzpunkt 75°:



Man hat also zwei Säuren, die wie die beiden Dekaline im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen, da ja aus einem

[14]) Hückel, a. a. O.

Derivat des cis-Dekalins die cis-Säure[15]), des trans-Dekalins die trans-Säure entsteht.

Nun ist aber die cis-Struktur des cis-Dekalins als solche, und ebenfalls die trans-Struktur des isomeren Dekalins noch nicht mit absoluter Sicherheit bewiesen, die Bezeichnung erfolgte lediglich aus Analogiegründen.

Man erhält nämlich meistens bei der Hydrierung 1,2-substituierter, aromatischer Stoffe nach Willstätter in saurer Lösung die cis-Formen der entsprechenden Cyclohexanderivate; diese cis-Formen haben höheren Siedepunkt, höhere Dichte, und höheren Brechungsindex, aber niedrigere Molrefraktion als die entsprechenden trans-Formen (Regel von Auwers-Skita)[16]).

In vielen Fällen hat man nun die Konfigurationsbestimmung von cis- und trans-Formen darauf gegründet, daß in cis-Stellung befindliche Substituenten mit einander reagieren, in trans-Stellung befindliche nicht. Bei cis-trans-Isomeren der Olefinreihe ist diese Konfigurationsbestimmung möglich, dagegen nicht bei derartigen Isomeren cyclischer Verbindungen vom Typus des Cyclohexans: hier können auch Substituenten in trans-Stellung reagieren. Eine „absolute" Konfigurationsbestimmung ist hier nur in besonderen Fällen möglich.

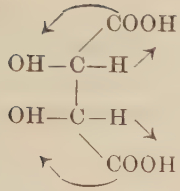
So ist z. B. für die nach Willstätter aus der o-Phtalsäure in saurer Lösung erhaltene, deshalb „cis"-Cyclohexan-1,2-diessigsäure genannte Säure der endgültige Beweis erst dadurch erbracht, daß es Werner und Conrad[17]) nicht gelang, die Säure in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen, während die Spaltung der isomeren trans-Säure gelang. Die cis-Säure entspricht in ihrer Struktur der nichtspaltbaren Mesoweinsäure:

---

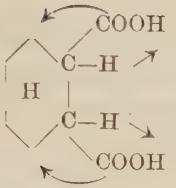
[15]) Der Kürze halber wird im folgenden der Ausdruck „cis-Säure" für die cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, „trans-Säure" für die trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure gebraucht; „Mischsäure" ist das Gemisch der beiden.

[16]) Auwers-Skita, A. 420, 91 (1920).

[17]) Werner und Conrad, B. 32, 3046 (1899).



Mesoweinsäure.



Cis-Hexahydrophtalsäure.

Die obere Hälfte des Moleküls dreht entgegengesetzt wie die untere, beide Drehungen heben sich auf, die Säure ist optisch inaktiv und nicht spaltbar.

Ein ähnlicher eindeutiger Beweis ist beim Dekalin selbst nicht möglich, weil cis- wie trans-Form vollkommen symmetrische Moleküle ohne Asymmetriezentrum darstellen. Die Bezeichnung konnte deshalb nur aus Analogiegründen erfolgen: Der bei der Hydrierung des Naphtalins und Tetralins in essigsaurer Lösung nach Willstätter entstehende Stoff wird „cis"-Dekalin genannt, und das „cis"-Dekalol genannte Produkt entsteht in essigsaurer Lösung aus Tetralol.

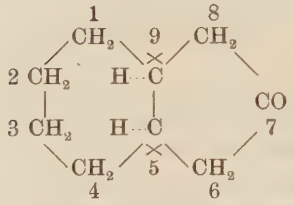
Ist diese Bezeichnung richtig, so darf sich die cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, die als Oxydationsprodukt des cis-β-Dekalols Schmp. 105° die gleiche „cis"-Struktur wie der Alkohol selbst haben muß, nicht spalten lassen, und es muß möglich sein, die aus trans-Dekalol Schmp. 75° erhaltene trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure in optische Antipoden zu zerlegen.

Gelingt dies, so ist damit gleichzeitig die Struktur der entsprechenden Dekaline bewiesen.

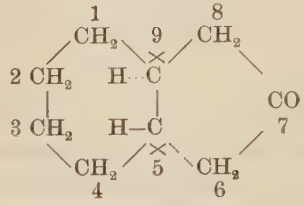
So muß der Synthese des Hydrindans eine Klarstellung der Konfiguration der Dekaline und ihrer Derivate zur Seite gehen, und das war die zweite Aufgabe dieser Arbeit. Der eine Weg dazu ist die Spaltung der trans-Säure.

Ein weiterer, vollkommen einwandfreier Beweis ergibt sich aus der Zahl der möglichen Hydrindanole.

Aus der unspaltbaren cis-Säure erhält man nichtspaltbares cis-β-Hydrindanon, aus der spaltbaren trans-Säure entsteht ein spaltbares trans-β-Hydrindanon, da die Symmetrieverhältnisse der Säuren denen der Ketone vollständig entsprechen.



Cis-β-Hydrindanon.



Trans-β-Hydrindanon.

Das cis-Keton besitzt zwei Asymmetriezentren von gleicher entgegengesetzter Drehrichtung, beide Drehrichtungen heben sich auf, das Molekül ist innerlich kompensiert und nicht spaltbar; die beiden Asymmetriezentren des trans-Ketons dagegen zeigen gleiche Drehrichtungen, Bild und Spiegelbild sind nicht identisch, das trans-Hydrindanon ist in optische Antipoden zerlegbar.

Beim Übergang vom Keton zum sekundären Alkohol liegen nun für die cis- und trans-Form die Verhältnisse verschieden.

Bei der trans-Form sind die beiden schon vorhandenen Asymmetriezentren gleichwertig, d. h. die Kohlenstoffatome 5 und 9 besitzen den gleichen Drehsinn.

Durch die Einführung eines Hydroxyls in C_7, das symmetrisch zu den Asymmetriezentren 5 und 9 liegt, wird nun in 7 kein neues Asymmetriezentrum geschaffen, da von den vier Substituenten des C_7: OH, H und die Ringglieder C_6 und C_8, die beiden letzteren wegen des gleichen Drehungssinns von 5 und 9 identisch sind.

Beim Übergang der beiden optischen Antipoden des trans-Ketons zum Alkohol kann aus jeder Form also nur ein Alkohol entstehen, da bei der Reduktion kein neues Asymmetriezentrum geschaffen wird. Aus der Razem-

form des Ketons kann deshalb nur ein razemischer Alkohol entstehen.

Werden dagegen im cis-Keton anstelle des Ketonsauerstoffs die beiden Substituenten H und OH eingeführt, so entsteht diesmal ein neues Asymmetriezentrum. Denn die beiden vorhandenen Asymmetriezentren C_5 und C_9 sind diesmal ja nicht gleichwertig, da das eine dieser beiden C-Atome den entgegengesetzten Drehsinn aufweist wie das andere (so kommt ja die innere Kompensation im cis-Hydrindanon wie in der Meso-Weinsäure zustande). Von den 4 Substituenten des Kohlenstoffatoms 7 : H, OH und die Ringglieder C_6 und C_8, sind also diesmal C_6 und C_8 wegen des verschiedenen Drehungssinns der an ihnen hängenden Kohlenstoffatome 5 und 9 nicht identisch. Das Kohlenstoffatom 7 hat also 4 verschiedene Substituenten, und ist damit ein neues Asymmetriezentrum.

Wenn also Wasserstoff an die C=O-Bindung im cis-Keton tritt, können infolgedessen H und OH auf zwei verschiedene Weisen mit C_7 in Bindung treten, wobei beide Male der Drehungssinn der an C_7 haftenden Gruppen entgegengesetzt ist. Da aber der Drehungssinn der Substituenten 6 und 8 gleich, aber entgegengesetzt ist, so ist damit auch C_7 — ebenso wie vorher im Keton C_5 und C_9 — mit 4 Substituenten verbunden, von denen sich zwei nur durch das Vorzeichen ihrer Drehung unterscheiden. Das gesamte System mit den drei Asymmetriezentren C_5, C_9 und C_7 ist also wegen der vollkommen symmetrischen Lage von C_5 und C_9 zu C_7 ebenfalls vollständig innerlich kompensiert, und die beiden aus dem Keton entstehenden Alkohole müssen daher ebensowenig spaltbar sein wie das Keton selbst.

Nach diesen Überlegungen, deren Folgerungen am Modell klar hervortreten, gibt es also in der trans-Reihe eine Razemform des trans-Hydrindanols, die sich in zwei spiegelbildliche Isomere spalten läßt, in der cis-Reihe dagegen zwei Mesoformen des cis-Hydrindanols.

Man kann sich dieses auf einfachere Weise auch so klar machen:

Stellt man aus dem cis-Keton den Alkohol dar, so kann einmal der Wasserstoff der sekundären Alkoholgruppe auf die gleiche Seite des Ringsystems treten, wie die beiden cis-Wasserstoffatome der Verzweigungskohlenstoffe 5 und 9, das andere Mal kann der Wasserstoff auf die entgegengesetzte Seite treten. Beide Moleküle sind nicht identisch, es gibt also zwei cis-Alkohole.

Beim trans-Hydrindanol dagegen steht immer nur die OH-Gruppe auf der gleichen Seite wie ein Wasserstoffatom eines Verzweigungskohlenstoffatoms; es gibt zwei cis-Alkohole, aber nur einen trans-Alkohol.

Wege, um von einem unsymmetrisch gebauten Keton wie dem cis-Hydrindanon zu den beiden möglichen Alkoholen zu gelangen, hat Skita[18]) bei seinen Untersuchungen über Stereoisomerie der Cyclohexanderivate angegeben. Danach entstehen, je nachdem ob die Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung — bezw. die Hydrierung in saurer oder neutraler Lösung — vorgenommen wird, verschiedene Alkohole, oder genauer eines der beiden möglichen Isomeren in ganz überwiegender Menge. Wenn auch in bicyclischen Ringsystemen die Verhältnisse komplizierter werden, wie die Untersuchung der Dekalone ergeben hat, so kann man doch hoffen, durch alkalische und saure Reduktion des cis-Hydrindanons zu den beiden möglichen Alkoholen zu gelangen.

Die cis-Cyclohexan-1, 2-diessigsäure ist im Schrifttum schon mehrere Male beschrieben.

Synthetische Versuche, um von Cyclohexanderivaten zu der gesuchten Säure zu kommen, sind aussichtslos, wie die Versuche von Leroux[19]) und Coffey[20]) zeigen.

Dagegen entsteht die cis-Hexahydrophenylendiessigsäure beim Abbau von Dekalinderivaten.

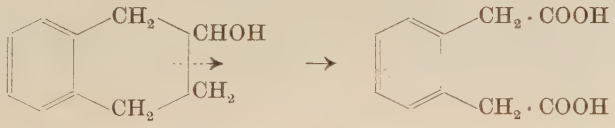
---

[18]) Skita, B. 53, 1792 (1920).
[19]) Leroux, A. ch. (8) 21, 506 (1910).
[20]) Coffey, Rec. 42, 387 (1923), C. 1923, III, 393.

Hückel[21]) oxydierte cis-β-Dekalol, Borsche und Lange[22]), und Mentzel[23]) erhielten aus cis-Oktalin bei der Oxydation mit $KMnO_4$ ebenfalls eine Säure vom Schmp. 159—161°, die die gesuchte cis-Säure war:

Da beide Verfahren geringe Ausbeuten geben, und außerdem bei Beginn der Arbeit kein cis-β-Dekalol zur Verfügung stand, wurde zuerst nach anderen Methoden gesucht.

So kam z. B. in Betracht die Hydrierung der entsprechenden aromatischen Säure, der Phenylen-diessigsäure, die aus Xylylenbromid dargestellt wird; eine bequemere und vor allem angenehmere Darstellungsweise dieser Säure schien aber die Oxydation des ac-β-Tetralols zu sein:



Diese Oxydation ist schon verschiedentlich durchgeführt worden. Mentzel[24]) bekam mit $KMnO_4$ in schlechter Ausbeute Hydrozimt—o—carbonsäure, v. Braun[25]) mit CrO_3 „unerquickliche Produkte". Eine mit NaOBr durchgeführte Oxydation ergab in sehr guter Ausbeute Hydrozimt-o-carbonsäure; diese Methode ist der bisher üblichen Darstellungsweise der Säure aus Dihydronaphtalin bei weitem vorzuziehen.

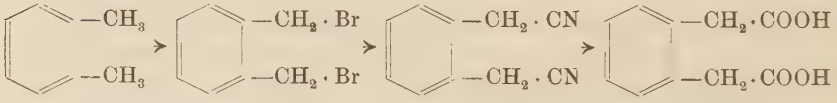
---

[21]) Hückel, A. 441, 17 (1925).
[22]) Borsche und Lange, A. 434, 229 (1923).
[23]) Mentzel, Diss. Göttingen, 1925.
[24]) Mentzel, Privatmitteilung.
[25]) v. Braun, B. 55, 3662.

Nun findet sich im Schrifttum noch eine Angabe von Einhorn[26]), wonach zwar nicht ac-β-Tetralol, aber ac-β-Tetralon bei der Oxydation mit Salpetersäure „anscheinend" in Phenylendiessigsäure übergeht[27]). Beim Nacharbeiten seiner Vorschrift — nur mit ac-β-Tetralol statt ac-β-Tetralon — erhält man wirklich eine Säure vom Schmp. der Phenylendiessigsäure (148°); sie ist anscheinend einheitlich und läßt sich weder durch fraktionierte Kristallisation, noch durch fraktioniertes Auskochen weiter zerlegen; der Mischschmelzpunkt mit Phenylendiessigsäure aus Xylylenbromid gibt jedoch eine Depression von 20°. Die weitere Untersuchung zeigte, daß die als zweibasisch erkannte Säure ein Gemisch einer stickstoffhaltigen und einer stickstofffreien Säure sein mußte, letztere wurde als Hydrozimt-o-carbonsäure nachgewiesen; bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid erhält man in geringer Ausbeute α-Hydrindon, das durch sein Oxim charakterisiert wurde.

Welcher Art die stickstoffhaltige Verunreinigung ist, wurde nicht untersucht, vermutlich wird es sich um Nitrophtalsäure oder Nitrohydrozimt-o-carbonsäure handeln.

Nach diesen Versuchen blieb nichts anderes übrig, als die Phenylendiessigsäure auf dem Weg über das Xylylenbromid darzustellen.



Die Hydrierung der Phenylendiessigsäure nach Willstätter hatte schon Coffey ausgeführt[28]); er bekam ein Gemisch von cis- + trans-Cyclohexan- 1,2-diessigsäure vom Schmp. 152—153°, aus der er eine Säure vom Schmp. 163° herausarbeitete und ohne weiteren Beweis als cis-Säure be-

[26]) Einhorn, A. 275, 315; 286, 277.
[27]) Eine Analyse der Säure wurde nicht ausgeführt.
[28]) Coffey, a. a. O.

zeichnete, anscheinend nur auf Grund der belanglosen Tatsache, daß die Säure ein amorphes Anhydrid gab.

Bei der Hydrierung der Phenylendiessigsäure nach Skita erhält man nun ebenfalls die Mischsäure und durch partielles Auskochen kann man aus dieser eine Säure vom Schmp. 163° isolieren, deren Schmelzpunkt nach weiterer Reinigung auf 166—167° steigt; es ist aber — wie schon die Kristallform erkennen läßt — trans-Cyclohexan- 1,2 -diessigsäure (Mischschmelzpunkt), und nicht cis-Säure, wie Coffey annimmt.

Das Entstehen des Säuregemisches bei der Hydrierung der Phenylen-diessigsäure zeigt, daß die Regel von Skita, wonach bei Hydrierung 1,2 -substituierter aromatischer Stoffe in saurer Lösung fast ausschließlich cis-Formen entstehen, durchaus nicht immer gültig ist. Auch sonst sind schon Ausnahmen beobachtet worden.

Hückel[29]) erhielt bei der Hydrierung der Homophtalsäure ein Gemisch von cis- + trans-Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäure, Goth[30]) erhielt bei der Hydrierung von Tetraloncarbonester ein Gemenge von cis- + trans-Dekalincarbonsäure-ester, und in neuester Zeit haben Adams und Hiers[31]) bei der Hydrierung der Phenylen-essig-propionsäure auch ein Gemisch von Stereoisomeren erhalten. Auf alle Fälle ist die Regel nur mit Vorbehalt anwendbar. —

Die erhaltene Mischsäure ist zur Gewinnung größerer Mengen sterisch einheitlichen Materials nicht zu gebrauchen; so blieb nur der umständliche Weg übrig, vom cis-β-Dekalol auszugehen, daraus Oktalin darzustellen und dieses zu oxydieren.

Die Konstanten des aus cis-β-Dekalol Schmp. 105° mit Kaliumbisulfat erhaltenen Oktalins sind in letzter Zeit mehrfach Gegenstand von Abhandlungen gewesen. Mentzel[32])

---

[29]) B. 56, 93 (1923).
[30]) Goth, Diss., Göttingen.
[31]) Adams und Hiers, B. 59, 2, 162 (1926).
[32]) Mentzel, Diss., Göttingen.

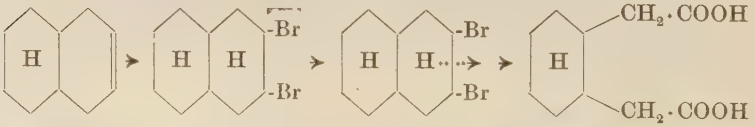
fand im Mittel $d_4^{20} = 0{,}917$, während Eisenlohr[33]) 0,909 angibt.

Diese Differenzen machten eine Kontrolle nötig: die Oktalinpräparate, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, hatten im Mittel den Wert $d_4^{20} = 0{,}914$. Auf derartige Feststellungen zu viel Wert zu legen, ist zwecklos, da das auf die angegebene Weise erhaltene Oktalin nicht einheitlich ist, und im Kohlensäureschnee nicht erstarrt. Es ist zum mindesten ein Gemisch von Δ_1- und Δ_2-Oktalin und gibt bei der Oxydation cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure und cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

Destillation mit Essigsäureanhydrid oder Esterkondensation liefert aus der cis-Säure in glatter Reaktion ein Keton, das cis-β-Hydrindanon.

Für die Darstellung der trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure kommt als Ausgangsmaterial nur das trans-β-Dekalol Schmp. 75° in Betracht.

Leroux[34]) erhielt daraus durch Wasserabspaltung mit $KHSO_4$ ein Oktalin, das er für einheitliches Δ_2-Oktalin hielt, weil Addition von Ameisensäure und nachfolgende Verseifung des entstandenen Esters nur trans-β-Dekalol Schmp. 75° gab. Als Beweis für die Δ_2-Struktur wird man dies jedoch nicht ansehen dürfen, weil eine Addition an ein Δ_1-Oktalin nicht nach beiden möglichen Richtungen zu verlaufen braucht; es kann dabei sehr wohl die β-Stellung bevorzugt werden. Dagegen zeigt der von Leroux durchgeführte Abbau des Oktalins, daß sein Kohlenwasserstoff zum mindesten viel Δ_2-Oktalin enthalten haben muß; er verwandelte nämlich das Oktalin über das Dibromid in das Glykol und oxydierte dieses:



[33]) Eisenlohr, B. 57, 1639 (1925).
[34]) Leroux, a. a. O.

Dabei erhielt er eine Säure vom Schmp. 167°, die, wie wir heute wissen, trans-Hexahydrophenylen-diessigsäure war. Hückel[35]) oxydierte nämlich trans-Dekalol Schmp. 75° und erhielt dabei zwei Säuren, von denen die eine vom Schmp. 143° als trans-Hexahydrozimt-o-carbonsäure erkannt wurde; die andere vom Schmp. 167° konnte, wie aus der Analyse hervorging, nur trans-Hexahydrophenylendiessigsäure sein.

Ein dritter Weg zur Darstellung dieser Säure besteht nun darin, nach Leroux das Oktalin darzustellen und dieses direkt zu oxydieren. Dieser Weg hatte sich in der cis-Reihe als gangbar erwiesen und wurde nun auch in der trans-Reihe durchgeführt.

Das als Zwischenprodukt erhaltene Oktalin hat außer Leroux auch Mentzel[36]) untersucht; es erstarrt sofort im Kohlensäureschnee, hat einen festen Schmelzpunkt und wird deshalb auch von Mentzel als einheitlich angesprochen. Nun liefert aber dieses anscheinend einheitliche Oktalin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreierlei Oxydationsprodukte: die trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure Schmp. 167°, die trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, Schmp. 143°, und einen beträchtlichen öligen Rückstand, der sauer reagiert, und auch nach einiger Zeit nicht kristallisiert. Entweder ist also das Oktalin von vornherein nicht einheitlich, oder es findet bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Wanderung der Doppelbindung statt. —

Durch Destillation der trans-Hexahydrophenylendiessigsäure mit Essigsäureanhydrid, sowie durch Esterkondensation entsteht ein intensiv riechendes Keton, das trans-β-Hydrindanon.

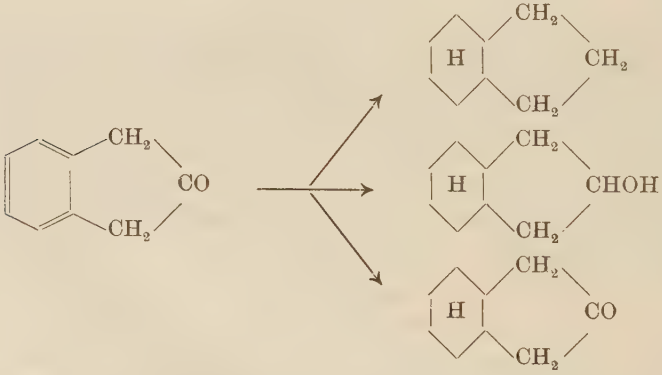
Von den beiden β-Hydrindanonen, deren Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen, zeigt nun das cis-β-Hydrindanon eine merkwürdige Ähnlichkeit mit dem im Schrifttum[37]) beschriebenen α-Hydrindanon, insbesondere

---

[35]) Hückel, A. 441, 20 (1925).
[36]) Mentzel, a. a. O.
[37]) B. 56,95 (1923).

ist der gleiche Schmelzpunkt der Oxime und der Semicarbazone auffallend. Die Analogie erstreckt sich auch auf die Säuren, aus denen man die Ketone erhält, und deren Derivate. So zeigt z. B. der cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure-diäthylester die gleiche Dichte wie der cis-Hexahydrozimt-o-carbonsäure-diäthylester ($d_4^{20} = 1{,}103$), und die Dianilide beider Säuren schmelzen bei 214°. Der Mischschmelzpunkt der Dianilide, wie auch der Semicarbazone gibt jedoch eine Depression von 20°; damit entschwindet die Möglichkeit einer an sich schon sehr merkwürdigen Tautomerie zwischen cis-β-Hydrindanon und dem bekannten α-Hydrindanon, außerdem beweisen die folgenden Versuche mit Sicherheit die β-Struktur des Ketons.

Im vorliegenden Teil wurde die Synthese der Hydrindanone, ausgehend von Dekalinderivaten, beschrieben, im folgenden seien noch die Versuche angeführt, die von dem entsprechenden aromatischen Keton ausgehend, dem β-Hydrindon, zum cis-β-Hydrindanon führten.



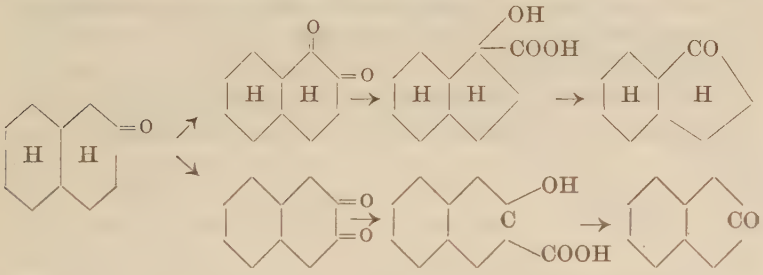
Die Hydrierung des β-Hydrindons nach Willstätter in essigsaurer Lösung ergibt rund 50% Hydrindan und 50% Hydrindanol. Die Verhältnisse hängen jedoch in vorläufig unkontrollierbarer Weise von der Beschaffenheit des Platins ab; bei Versuchen mit anderem Katalysator war die Aus-

beute an Alkohol nur 30%. Immer entstehen nebenher noch 4—10% cis-β-Hydrindanon.

Auch bei der Hydrierung nach Skita in saurer Lösung unter Druck und in der Wärme entsteht viel Kohlenwasserstoff neben Hydrindanol und Hydrindanon; am besten — jedoch nicht über 50% — sind die Ausbeuten an Alkohol bei der Hydrierung in neutraler Lösung in der Kälte. Die Konzentration des Platins und die absolute Menge Platin beeinflussen die Hydrierung ausschlaggebend.

Das β-Hydrindanon ist in der Literatur schon beschrieben. Borsche und Lange[88]) hatten aus Mischsäure ein Keton dargestellt, dessen Semicarbazon bei 235° schmolz; der Schmelzpunkt des Oxims war 161°.

Wallach[89]) hatte technisches Dekalon über das entsprechende Diosphenol bezw. Diketon in eine Oxysäure verwandelt, die bei der Oxydation Hydrindanon ergab:



Da die Bildung des Diketons nach zwei Richtungen erfolgen konnte, war die Entstehung von β-Hydrindanon und α-Hydrindanon möglich. Wallach isolierte nun auch zwei Ketone: das Semicarbazon des einen schmolz bei 240°, das andere bei 210°. Während das erste Keton zweifellos ziemlich reines trans-β-Keton war, konnte das zweite cis-β- oder α-Keton sein; über diese Möglichkeiten war damals noch nicht zu entscheiden, da über cis-trans-

---

[88]) Borsche und Lange, a. a. O.
[89]) Wallach, A. 437,2, 169 (1924).

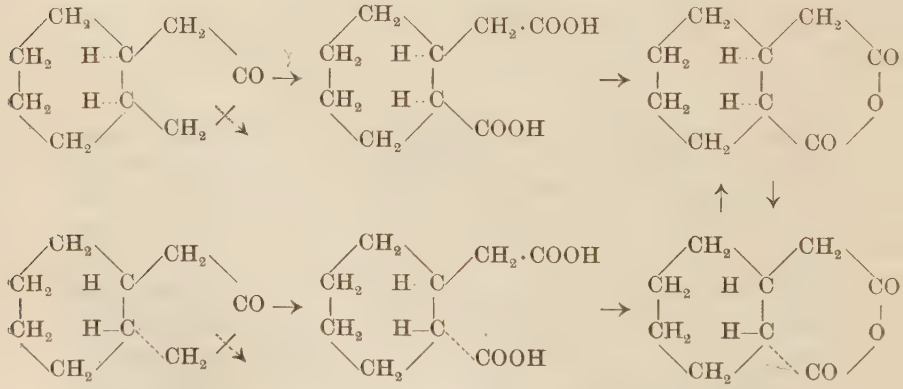
Isomerie des β-Hydrindanons noch nichts bekannt war. Es gibt nun wirklich zwei isomere β-Hydrindanone, die im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander stehen, denn das aus der cis-Hexahydrophenylen-diessigsäure erhaltene, und durch Hydrierung gewonnene Keton einerseits, und das Keton, das man aus trans-Hexahydrophenylendiessigsäure erhält, sind verschieden.

Das cis-β-Hydrindanon riecht verhältnismäßig schwach, aber angenehm, und schmilzt bei $+10^0$.

Der Geruch des trans-β-Hydrindanons ist intensiv, und etwas kratzend, es schmilzt bei -12^0.

Die physikalischen Eigenschaften der beiden Ketone stehen in Übereinstimmung mit der Regel von Auwers-Skita: das cis-β-Hydrindanon hat höheren Siedepunkt, höhere Dichte, höheren Brechungsindex, aber niedrigere Molrefraktion als das trans-Keton; dieses zeigt außerdem fast die gleiche Exaltation ($+0{,}4$), wie das trans-β-Dekalon, obwohl das Modell des trans-β-Dekalons spannungsfrei ist, das des trans-β-Hydrindanons nicht. Man darf also aus einer Exaltation nicht unbedingt auf eine Spannung im Ring schließen.

Der Abbau der Ketone führt glatt zu den entsprechenden cis-trans-isomeren Hexahydro-Homophtalsäuren[40]), die



[40]) Windaus, Hückel und Reverey, B. 56, 95 (1923).

durch ihre Anhydride charakterisiert wurden; da die Anhydride bei höherer Temperatur gegenseitig ineinander umwandelbar sind, ist damit erwiesen, daß bei der Bildung des trans-Hydrindanons eine unerwartete Umlagerung nicht eingetreten ist, und ferner sind damit die cis- und trans-Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäuren in ihrer Konfiguration eindeutig festgelegt.

Welchem von beiden Ketonen nun wirklich die cis-Struktur zukommt, und welches der trans-Reihe zugehört, ergibt die Reduktion.

Durch Hydrierung des cis-Ketons Schmp. 10° erhält man zu 90% einen Alkohol vom ungefähren Schmelzpunkt + 1°, dessen Phtalat vom Schmp. 109° und Urethan vom Schmp. 103° schon aus dem Hydrierungsprodukt des β-Hydrindons erhalten wurden; nebenher entsteht noch ein zweiter Alkohol, dessen Urethan bei 82° schmilzt; die Reindarstellung dieses Alkohols gelang wegen zu geringer Substanzmengen bisher noch nicht.

Bei der alkalischen Reduktion kehren sich die Verhältnisse um: es entsteht überwiegend der Alkohol, dessen Urethan bei 82° schmilzt, und der Alkohol vom Schmp. 1° bildet sich nur in geringer Menge.

Von dem bisher als „cis"-β-Hydrindanon (Schmp. 10°) bezeichneten Keton leiten sich zwei Alkohole ab: es besitzt also wirklich cis-Struktur. Das andere Keton muß also trans-Keton sein, und darf als solches bei der Reduktion nnr einen Alkohol geben. In der Tat erhält man durch katalytische Hydrierung einen vollständig einheitlichen Alkohol vom Schmp. 17°, das Urethan schmilzt bis zum letzten Kristall der Mutterlaugen bei 114°.

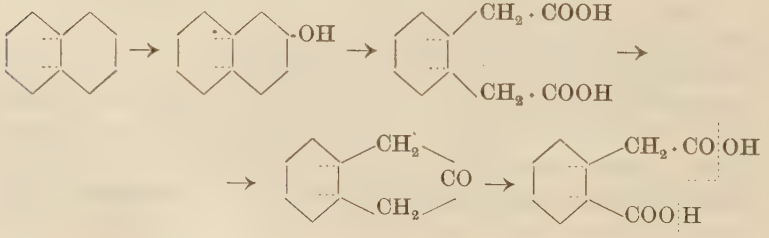
Lassen schon diese Tatsachen keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der bisherigen Zuordnung des cis-Dekalins und damit des cis-Hydrindans zur cis-Reihe, und der entsprechenden Isomeren zur trans-Reihe, zu, so liefert doch die Spaltung der trans-Säure noch einen weiteren Beweis dafür, beide zusammen stellen die Konfiguration der Dekalinisomeren und aller sich von ihnen ableitenden Abkömmlinge, also auch der Hydrindane, absolut sicher. Die

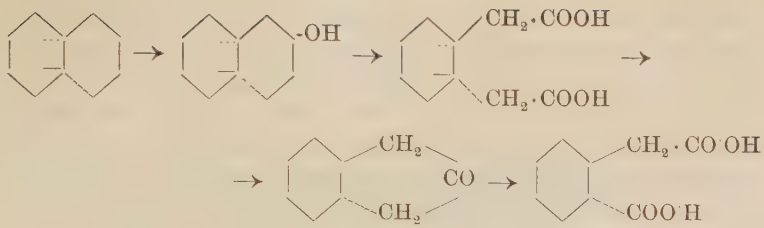
Spaltung der trans-Säure gelingt über das Cinchonidinsalz und liefert zwei Säuren vom gleichen Schmelzpunkt 148—150°, deren Drehung infolge des geringen Materials nicht bestimmt werden konnte, zusammengemischt geben sie jedoch das Razemat vom Schmelzpunkt 167°.

Zusammenfassung.

Die Anwendbarkeit des van't Hoffschen Tetraedermodells auf bicyklische Ringe läßt bei Systemen, die als einen Bestandteil einen gesättigten 6-Ring enthalten, Isomerien voraussehen, die in der Entdeckung der 2 Dekahydronaphtaline ihre erste experimentelle Bestätigung fanden. Die vorliegende Arbeit stellt einen weiteren Beitrag über diese cis-trans-Isomerie bicyclischer Ringsysteme dar; auch das nächst niedere Homologe des Dekalins, das Hydrindan, vermag in zwei Isomeren zu existieren.

Eine zweite Fundamentallehre der Kohlenstoffchemie, die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, hat — in sinngemäßer Anwendung — bei den Monosubstitutionsderivaten dieses Hydrindans Isomerien zur Folge, die eine endgültige Entscheidung über die Konfiguration der Dekaline und Hydrindane erlauben: es gibt zwei cis-Hydrindanole und nur ein racemisches trans-Hydrindanol; damit ist die Richtigkeit der bisherigen Bezeichnung bewiesen, nachdem auch die Spaltung der trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure von Erfolg war. Folgende Formelbilder geben den Zusammenhang zwischen Dekalin und Hydrindan wieder:





Im Gegensatz zum cis- und trans-Dekalin, deren Molekülmodelle vollkommen spannungsfrei sind, läßt bei den Modellen der stereoisomeren Hydrindane das der trans-Form eine merkliche Spannung erkennen. Ob ein dieser Spannung entsprechender Energieunterschied zwischen cis- und trans-Form vorhanden ist oder nicht, läßt sich auf Grund der chemischen Ergebnisse dieser Arbeit nicht entscheiden, jedenfalls lassen die Ausbeuten bei der Bildung des cis- und trans-β-Hydrindanons durch Destillation der Säuren mit Essigsäureanhydrid- oder durch Esterkondensation — keinerlei Unterschiede und damit keine Beeinträchtigung bei der Bildung eines trans-Ringes erkennen.

Beim α-Hydrindanon, dessen cis- und trans-Form sich voraussichtlich wie die cis- und trans-Form des α-Dekalons ins Gleichgewicht setzen können, würde eine angenäherte Bestimmung der Lage dieses Gleichgewichts die Frage nur soweit beantworten können:

Ist im Gleichgewicht eines der Isomeren in nachweisbarer Menge neben dem anderen zugegen, so ist der Energieunterschied zwischen beiden so gering, daß er nicht auf Spannung eines Rings zurückgeführt werden darf, und dann wäre die Frage, ob man die Spannungstheorie auf das trans-Hydrindan anwenden kann, zu verneinen. Aber selbst wenn sich nur das cis-Isomere würde nachweisen lassen, wäre das ebensowenig ein Beweis für die Spannung im Ringsystem des trans-Hydrindans, wie etwa die Tatsache, daß cis-α-Dekalon sich praktisch quantitativ in trans-α-Dekalon umlagert, als Beweis für eine Spannung im Ringsystem des cis-α-Dekalons angeführt werden darf. Denn Energieunterschiede von drei Kalorien, bei denen das Gleich-

gewicht bereits so weit zuungunsten der energiereicheren Isomeren verschoben ist, daß man es wegen sehr geringer Konzentration mit den üblichen Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen kann, kommen bei Isomeren vor, die lauter gleichartige Bindungen enthalten und bei denen eine Ringspannung gar nicht in Frage kommt (Pentan, Isopentan[41]). Ob ein über diese Differenz von 3 Kalorien hinausgehender Energieunterschied vorhanden ist, der dann sicher als auf Ringspannung beruhend aufgefaßt werden dürfte, kann nur der direkte Vergleich des Energieinhalts cis-trans-isomerer Hydrindane durch Bestimmung der Verbrennungswärme entscheiden.

---

[41]) Ph. Ch. 99, 402 (1922).

Experimenteller Teil.

Cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

1. Darstellung der o-Phenylen-diessigsäure.

a) Oxydation von ac-β-Tetralol, nach der Vorschrift von Einhorn für das ac-β-Tetralon.

10 g ac-β-Tetralol läßt man langsam zu einer siedenden Lösung von verdünnter Salpetersäure zutropfen (150 ccm, 1 : 2); beim Einengen der Oxydationsflüssigkeit scheiden sich gelbliche Nädelchen ab, die nach öfterem Umkristallisieren bei 146° bis 148° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit Phenylendiessigsäure Schmp. 148° bis 151° ergibt eine Depression von 20° auf 130°.

Partielles Auskochen mit unzureichenden Mengen Wasser liefert unveränderte Säure zurück. Die Makroreaktion auf Stickstoff verläuft negativ, die Verbrennungen zeigen jedoch, daß sehr wenig Stickstoff vorhanden ist.

1. 3,072 mg Subst. : 0,066 ccm N (18,7° 737,5 mm)
   entspr. 2,03% N.
2. 3,063 mg Subst. : 8,390 mg CO_2, 1,690 mg H_2O
   entspr. 57,74% C, 4,81% H.
3. 2,827 mg Subst. : 6,003 mg CO_2, 1,256 mg H_2O
   entspr. 57,94% C, 4,97% H.

Die Analysen ergeben die Formel $C_{33}H_{38}O_{15}N$, die natürlich unmöglich ist; es muß ein Gemisch vorliegen.

Titration: 0,2770 g Sbst. verbrauchen 12,6 ccm $^1/_5$ n NaOH.

Silbersalz, aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt.

0,1364 g Sbst.: 0,0692 g Silber entspr. 51,3% Silber.

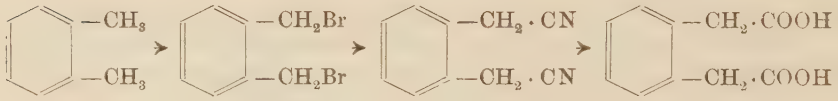
Die Titration und die Analyse des Silbersalzes sprechen für eine zweibasische Säure vom Molekulargewicht (108) n. Dimethylester, mit Diazomethan bereitet, ist flüssig.

Anhydrid, durch Abdampfen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhalten, ist zähflüssig und wird schließlich glasig fest.

Die Destillation von 2 g Säure mit 4 ccm Essigsäureanhydrid ergibt in sehr geringer Ausbeute ein Keton, das nach α-Hydrindon riecht. Semicarbazon ist gelbgefärbt, Schmp. 236° (α-Hydrindon-Semicarbazon 238°). Oxim Nädelchen vom Schmp. 142°, Mischschmelzpunkt mit α-Hydrindanonoxim Schmp. 146° liegt bei 142—146°. Damit ist die Hydrozimt-o-carbonsäure als Bestandteil des Gemisches nachgewiesen; sie konnte auch noch direkt erhalten werden, da die Kristalle, die sich im Retortenhals ansetzten, aus Hydrozimt-o-carbonsäure bestanden (Schmp. und Misch-Schmp. 164°.)

b) Darstellung der o-Phenylen-diessigsäure aus o-Xylol.

Diese Säure wird nach den Vorschriften von Baeyer[42]) und Perkin[43]) über folgende Zwischenstufen dargestellt:



Für die Umwandlung des Bromids in das Cyanid existiert eine weniger bekannte Angabe von Wislicenus[44]), wonach nicht das feste Bromid portionsweise zu der alkoholischen Cyankaliumlösung zugegeben wird, sondern eine alkoholische Lösung des Stoffes. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift zeigte sich, daß die Ausbeuten wechselten, je nachdem ob man das Cyankalium vorher in Wasser löste oder nicht.

Deshalb wurde der Einfluß des Wassers auf die Ausbeute untersucht. Es sei hier eine Versuchstabelle wiedergegeben; es wurden immer 10 g o-Xylylenbromid in

---

[42]) Baeyer, B. 17,447 (1884).
[43]) Perkin, J. chem. Soc. 53,5 (1888).
[44]) Wislicenus, Diss. Penndorf, Tübingen.

100 ccm Alkohol gelöst, und innerhalb einer Stunde zu einer siedenden Lösung zugegeben, die

1. 8 g KCN, 300 ccm CH_3OH
2. 8 g „ 300 ccm CH_3OH, 12 ccm Wasser
3. 8 g „ 300 ccm C_2H_5OH
4. 8 g „ 300 ccm C_2H_5OH, 12 ccm Wasser

enthielt. Die Zahlenwerte der Tabelle geben die Ausbeute an Cyanid (in g) an.

CH_3OH	CH_3OH+H_2O	C_2H_5OH	$C_2H_5OH+H_2O$
2,4	2,7	2,7	2,1
3,1	3,0	2,3	2,5
2,2	2,9	2,5	—
Mittelwert 2,6	2,9	2,5	2,3

Die Versuche zeigen, daß man am besten in wässriger methylalkoholischer Lösung arbeitet. Die Weiterverarbeitung des Cyanids auf die Phenylendiessigsäure geschieht nach der Vorschrift von J. v. Braun[45]) durch Verseifen des Cyanids mit Salzsäure im Bombenrohr. Alle anderen Vorschriften geben schlechtere Ausbeuten.

2. Hydrierung der Phenylen-diessigsäure nach Skita.

16 g mehrmals mit Tierkohle umkristallisierte Säure werden mit 2,5 g Platin — wovon 1 g als Gummi arabicum-Kolloid vorhanden ist — unter Zusatz von 40 ccm Eisessig und 10 ccm Salzsäure bei 40° und 3,4 Atmosphären Druck in $1^1/_2$ Stunden hydriert; es sind 5,3 l aufgenommen (ber. 5,5). Beim Eindampfen der vom Platin abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich eine Säure vom Schmp. 150 bis 151° aus.

Diese gibt mit nicht hydrierter Säure vom gleichen Schmelzpunkt eine Depression von 10°, ist also nicht etwa unveränderte Phenylendiessigsäure. Nun hat Lange[46]) beobachtet, daß die cis-Hexahydrophenylen-diessigsäure vom

[45]) J. v. Braun, B. 49,2, 2647.
[46]) Lange, A. 434, 229 (1923); Diss. Göttingen 1923.

Schmp. 159-161° beim langsamen Abkühlen der Schmelze in eine Modifikation übergeht, die bei 151° schmilzt. Beim raschen Abkühlen entsteht daraus wieder die Säure vom Schmp. 159—161°. Diese Umwandlung gelingt mit der hydrierten Säure nicht, diese ist vielmehr ein Gemisch von cis- + trans-Cyklohexan-1,2-di-essigsäure, sie gibt mit einer solchen, die durch Oxydation von technischem (cis + trans) Dekalol entstanden war, keine Depression.

Versuche zur Zerlegung der Mischsäure in ihre Komponenten.

1. Dianilid[47]).

4 g Säure werden mit 10 ccm frisch destilliertem Anilin $1^1/_2$ Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt und wird zur Vertreibung des Anilins mit Wasserdampf destilliert; der Rückstand wird zweimal auf dem Wasserbad mit Sodalösung behandelt. Durch Ansäuern der Sodaauszüge erhält man neben unveränderter Säure ein Mono-Anilid vom Schmp. 179°. Es ist das gleiche Mono-Anilid, das man direkt aus der trans-Säure erhält, damit ist die Gegenwart von trans-Säure in der Hydrierungs-Mischsäure erwiesen.

Analyse:

4,018 mg Sbst.: 0,189 ccm N (20°, 738 mm)

$C_{16}H_{21}O_3N$ ber. 5,09% N gef. 5,32% N

Das Dianilid ist sehr schwer löslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig bei 283 bis 284° (Borsche findet für dasselbe Anilid, das allerdings nicht umkristallisiert wurde, 295—300°). Spätere Versuche zeigten, daß das auf die angegebene Weise erhaltene Dianilid ebenfalls der trans-Reihe zugehört.

Aus den Mutterlaugen erhält man nach dem Abdestillieren des Eisessigs Kristalle vom Schmp. 210—230°, die auch nach weiterem Umkristallisieren nicht einheitlich schmelzen. Der Schmelzpunkt des reinen cis-Anilids (s. w. u.)

---

[47]) Lange, a. a. O.

liegt bei 216°, es gelingt also wohl, aus dem Anilid der Mischsäure cis- und vor allem trans-reiche Fraktionen herauszuarbeiten, zur Zerlegung der Säure in größerem Maßstab ist das Verfahren aber nicht geeignet, umsomehr als sich aus diesen hochschmelzenden Aniliden die entsprechende Säure nur sehr schwer wieder regenerieren läßt.

2. Fraktioniertes Kristallisieren.

Borsche und Lange[48]) versuchten vergeblich, die Mischsäure durch fraktionierte Kristallisation zu zerlegen. Dagegen gelang es Coffey[49]), der die Phenylendiessigsäure nach Willstätter hydrierte und dabei ebenfalls ein Gemisch vom Schmp. 151—153° erhielt, eine Säure vom Schmp. 163° herauszuarbeiten, die er lediglich auf Grund der Tatsache, daß sie ein nicht kristallisiertes Anhydrid gibt, als cis-Säure bezeichnet.

Durch partielles Auskochen der Mischsäure mit unzureichenden Mengen Wasser gelingt es nun ebenfalls, diese Säure vom Schmp. 163° zu bekommen.

8 g Mischsäure werden $^3/_4$ Stunden bei 60° mit 45 ccm Wasser behandelt, dann wird das Ganze schnell durch einen erwärmten Trichter abgesogen und der ungelöste Rückstand von neuem analog weiter behandelt, bis nur noch wenig ($^1/_2$ g) ungelöst ist. Dieser Rückstand schmilzt bei 163°, nach weiterem Umkristallisieren bei 165—166°, die ausgeschiedenen Kristalle der 8 anderen Fraktionen schmelzen alle bei 151—153°, ebenso die durch Eindampfen zur Trockene erhaltenen Rückstände.

Die schwerst lösliche Säure 165—166° ist nicht, wie Coffey annimmt, cis-Säure, sondern trans-Säure und gibt mit einer solchen keine Depression.

Es gelingt also durch fraktioniertes Kristallisieren und fraktioniertes Auskochen wenig trans-Säure zu bekommen, aber zum größten Teil bleibt die Mischsäure unzerlegbar. Sie bildet sich schon, wenn der cis-Säure 10% trans-Säure

---

[48]) Borsche und Lange, a. a. O.
[49]) Coffey, a. a. O.

zugesetzt werden, umgekehrt entsteht sie aus trans-Säure durch Zusatz von mindestens 20% cis-Säure. Folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte einiger Gemische von cis + trans-Säure wieder:

cis-Säure	100%	90%	80%	70%	20%	10%	5%
Schmp.	160	153	152	151	151	159	166

Darstellung von cis-β-Dekalol.

Cis-β-Dekalol Schmp. 105°, wurde nach Mentzel[50]) aus β-Naphtol gewonnen. Die Mentzelschen Angaben wurden dabei bestätigt. Jedoch ist maßgebend für die Ausbeute an Dekalol die Dauer der Hydrierung, und diese wieder hängt von der Reinheit des Platins ab, mit Zink gefälltes Platin gibt mehr Kohlenwasserstoff, Zusatz von Salzsäure übt auf die Ausbeute an festem Dekalol keinen deutlichen Einfluß aus. Einmal wurde eine Hydrierung in der Mitte unterbrochen, am Boden der Flasche schwamm eine Oelschicht (Tetralol + Tetralin), die durch den Katalysator schwarz gefärbt war; die überstehende Flüssigkeit war klar. Die Hydrierung wurde dann fortgesetzt, zum Schluß war der Katalysator ausgeflockt und saß am Boden der Flasche, das Hydrierungsprodukt schwamm oben. Diese Beobachtung könnte dafür sprechen, daß sich bei der Hydrierung mit Platin intermediär eine Additionsverbindung des Platins mit der zu hydrierenden Substanz bildet; zwingend ist jedoch dieser Schluß nicht, da öfters beobachtet wurde, daß Kolloide ausgeschüttelt werden können.

Beim Aufarbeiten der flüssig gebliebenen Anteile der Hydrierung zeigte sich, daß diese außer cis-Dekalol Schmp. 17° noch Dekalylacetat enthielt, das dem cis-β-Dekalol Schmp. 105° zugehört. Es läßt sich bei der weiteren Aufarbeitung über die Phtalestersäuren isolieren, da es sich nicht mit Phtalsäureanhydrid umsetzt.

Cis-Oktalin.

Es wurden verschiedene Methoden versucht, um zu einem möglichst einheitlichen cis-Δ_2-Oktalin zu gelangen:

---

[50]) Mentzel, Diss. Göttingen, 1925.

1. Wasserabspaltung aus cis-Dekalol Schmp. 105°.

a) mit PCl_5.

5 g cis-β-Dekalol werden in 30 ccm Äther gelöst; die Lösung wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dazu läßt man langsam 2 ccm Phosphortrichlorid in 6 ccm Äther gelöst zutropfen und hält danach das Reaktionsgemisch noch eine Stunde im Sieden. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Sodalösung gut gewaschen, getrocknet, und destilliert:

Fraktion I: 78° 23 mm Oktalin (1 g)
„ II: 118° 24 mm Dekalylchlorid (2 g)

b) mit Oxalsäure.

Beim Kochen mit wässriger Oxalsäure wird das Dekalol nicht angegriffen.

Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure.

10 g Dekalol, 30 g wasserfreie Oxalsäure werden zwei Stunden am Steigrohr auf 140° erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird, wie üblich, aufgearbeitet. Ausbeute 7 g Oktalin. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat (s. u.) liefert keine faßbaren Mengen Hexahydrophenylendiessigsäure, sondern ein auch nach einiger Zeit nicht kristallisiertes Öl, das wahrscheinlich Hexahydrozimt-o-carbonsäure enthält. Mit wasserfreier Oxalsäure geht die Wasserabspaltung anscheinend vorwiegend in 1,2-Stellung vor sich.

c) mit $ZnCl_2$.

20 g Dekalol, 4 g wasserfreies, frisch geschmolzenes Zinkchlorid werden 2 Stunden auf 180—190° erhitzt, Aufarbeitung wie vorher angegeben. Ausbeute 15 g Oktalin.

$$d_4^{13,5} = 0{,}9184, \text{ daraus } d_4^{20} = 0{,}912$$

$$n_D^{14,0} = 1{,}49891, M_D = 43{,}54 \text{ (theor. } 43{,}51)$$

Die Oxydation dieses Oktalins mit $KMnO_4$ ergab kristallisierte Anteile, die aus unreiner cis-Säure bestanden und schwer weiter zu reinigen waren.

So blieb auch diese Methode zur Darstellung der Säure ungeeignet, und das Oktalin wurde deshalb nach Mentzel und Leroux mit $KHSO_4$ dargestellt.

d) mit $KHSO_4$.

Insgesamt wurden aus 200 g Alkohol in vier Portionen zu 50 g Wasser abgespalten; Ausbeute an destilliertem Oktalin 150 g.

Eine konstant siedende Mittelfraktion (20 g) des Kohlenwasserstoffs wurde durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt. Die Konstanten dieses Oktalins sind folgende:

$$d_4^{14,3} = 0{,}9191, \text{ daraus } d_4^{20,0} = 0{,}9134$$

$$n_D^{14,3} = 1{,}49935 \quad M_D = 43{,}52 \ (+0{,}01)$$

Die auf 20° umgerechneten Konstanten sind zusammen mit drei früheren Bestimmungen von Präparaten gleicher Darstellung in folgender Tabelle angegeben (sie wurden sofort nach der Destillation im Vakuum bestimmt). Zum Vergleich sind die Werte anderer Autoren aus der Tabelle von Mentzel mit angeführt; außerdem enthält sie die Konstanten des Oktalins aus Dekalylchlorid — s. w. u. — mit angeführt.

	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
mit $KHSO_4$				
Friedrich I	0,913	1,4949	43,32	— 0,19
„ II	0,913	1,4941	43,34	— 0,17
„ III	0,914	1,4940	43,29	— 0,22
„ IV	0,913	1,4968	43,52	+ 0,01
Mentzel I	0,916	1,4975	43,55	+ 0,04
„ II	0,915	1,4961	43,39	— 0,12
„ III	0,917	1,4986	43,46	— 0,05
Eisenlohr I	0,909	1,4942	43,61	+ 0,10
aus Dekalylchlorid				
Friedrich V	0,915	1,4934	43,24	— 0,27

Die Verschiedenheit der Konstanten für ein und denselben Kohlenwasserstoff ist auffallend.

Sie rührt nicht etwa davon her, daß die Dauer der Wasserabspaltung eine verschiedene war, denn Mentzel bekam fast die gleichen Konstanten, einerlei, ob die Reaktion eine oder drei Stunden dauerte.

Autoxydation an der Luft, die den Kohlenwasserstoff verändern könnte, ist in der kurzen Zeit ausgeschlossen; ein Präparat, von dem die Konstanten sofort nach der Destillation bestimmt wurden, ergab nach vierstündigem Stehen an der Luft bei der Kontrolle dieselben Werte.

Beobachtungs- und Ablesungsfehler sind ebenfalls ausgeschlossen, verschiedene Beobachter fanden bei der Kontrolle desselben Präparats die gleichen Werte.

So bleibt nur die Möglichkeit, daß die Beschaffenheit des Kaliumsulfats einen großen Einfluß auf die Richtung der Wasserabspaltung hat und das eine Mal mehr nach Δ_1, das andere Mal nach Δ_2 Stellung abspaltend wirkt.

2. Salzsäureabspaltung aus Dekalylchlorid.

Borsche und Lange[51]) hatten durch Chlorieren von Dekalin ein Dekalylchlorid bekommen, aus dem sie mit Anilin HCl abspalteten.

Ich stellte Dekalylchorid folgendermaßen dar[52]):
20,8 g (= $^1/_{10}$ Mol) Phosphorpentachlorid werden in einem Kolben mit 80 ccm niedrig siedendem Petroläther übergossen und dazu $^1/_{10}$ Mol (= 15,4 g) Dekalol in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoff; nachdem alles Dekalol zugegeben ist, fügt man vorsichtig kleine Mengen Wasser zu und schüttelt dann mit größeren Mengen 3—4 mal im Scheidetrichter durch. Das bei der Wasserdampfdestillation übergehende Chlorid wird ausgeäthert, nach dem Trocknen mit Chlor-

---

[51]) Borsche und Lange, a. a. O.
[52]) Wallach, Darstellung von Bornylchlorid, A. 230, 231 (1885).

calcium entäthert nnd destilliert. Siedepunkt 135—136° bei 35 mm. Ausbeute 13,5 g.

Aus dem Chlorid wurde nach Borsche mit Anilin Salzsäure abgespalten. Man erhält 9,6 g Rohoktalin, das einmal über Natrium destilliert wird. Im Kohlensäureschnee wird dieses Präparat im Gegensatz zu allen anderen cis-Oktalin-Präparaten fest.

Dibromid, in Chloroformlösung bei —80° bereitet. Anfangs klare Lösung, nach einiger Zeit scheiden sich Kriställchen ab, Schmp. 120°, die durch Sublimieren gereinigt werden. Die Analyse ergibt ein Tetrabromid

2,926 mg Sbst. : 2,146 mg Ag Br. gef. 73,4 % Br.
ber. für Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$: 54,01 % Br.
ber. für Tetrabromid $C_{10}H_{14}Br_4$: 70,14 % Br.

Der Rückstand des Dibromids bleibt dauernd ölig.

Oxydation:

6 g Oktalin aus Dekalylchlorid ergeben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1,4 g cis-Hexahydrophenylendiessigsäure, jedoch auch noch die üblichen öligen Beimengungen.

Destilliert man das Dekalylchlorid vor der Salzsäureabspaltung nicht, sondern verarbeitet das Rohprodukt gleich weiter, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise ein Oktalin, das merkwürdigerweise im Kohlensäureschnee nicht fest wird. Es zeigt folgende Konstanten:

$d_4^{19,3} = 0{,}9157$, daraus $d_4^{20,0} = 0{,}915$

$n_D^{18,0} = 1{,}49428$ $M_D = 43{,}24$ $E_{MD} = -0{,}27$.

Oxydation des Oktalins (aus $KHSO_4$ und Dekalol) zur cis-Säure.

Die cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure wird in kleinen Portionen dargestellt durch Oxydation von je 7 g Kohlenwasserstoff mit einer Lösung von 24 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser von 0° unter Zusatz von wenig Sodalösung. Das Ganze wird in einer Literflasche 2 Stunden auf der

Schüttelmaschine geschüttelt; am besten fügt man von Zeit zu Zeit einige Eisstückchen zu. Wenn die Oxydationsmischung entfärbt ist, löst man den ausgeschiedenen Braunstein in Natriumbisulfitlösung und äthert aus, um unangegriffenes Oktalin wieder zu gewinnen. Sodann wird die Oxydationsflüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und etwas eingedampft, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Durch Ausäthern der sauren Lösung erhält man die Säure. Die Ausbeute ist befriedigend: aus 7 g Oktalin erhält man 2 g cis-Säure vom Schmp. 159 bis 161° und 3,5 g saure ölige Oxydationsprodukte; außerdem gewinnt man 1 g Oktalin zurück.

Das zurückgewonnene Oktalin ist merklich dickflüssiger als das ursprüngliche; es enthält cis-Dekalinglykol. Insgesamt wurden 20 g Oktalin zurückgewonnen; nur die Hälfte davon ging im Vakuum als Oktalin über bei 80° und 20 mm, die Temperatur stieg dann bis auf 200°. Man erhielt dann ein gelbliches Öl, das mit Wassertropfen durchsetzt war. Das wahrscheinlich beigemengte Diol zersetzt sich anscheinend bei der Vakuumdestillation.

Die cis-Säure wurde analog, wie auf S. 31 beschrieben, ausgekocht, sie erwies sich dabei als vollkommen einheitlich.

Derivate der cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

1. Dianilid.

0,7 g cis-Säure werden mit 1,7 ccm frisch destilliertem Anilin $1^1/_2$ Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wird das überschüssige Anilin im Wasserdampfstrom abgeblasen, der braune Rückstand mit Äther gewaschen und aus viel Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 212—214°.

3,35 mg Sbst. : 0,235 ccm N (17°, 760 mm)
ber. 8,0% N gef. 8,3%.

2. Diäthylester.

36 g Säure werden mit 210 ccm absolutem Alkohol, 11 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, sodann wird der überschüssige Alkohol

abdestilliert und der Rückstand im Äther aufgenommen, mit Wasser, Sodalösung, Chlorcalciumlösung gut durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 43 g Rohester, der im Vakuum destilliert wird. Siedepunkt : 187°/24 mm. Die Konstanten wurden an zwei Präparaten bestimmt, und gaben übereinstimmend folgende Werte.

$$d_4^{12,8} = 1{,}0374, \quad \text{daraus } d_4^{20} = 1{,}0302$$

$$n_D^{12,2} = 1{,}46156, \quad \text{„} \quad n_D^{20} = 1{,}45805$$

$$M_D^{12,2} = 67{,}79 \text{ (ber. } 67{,}96) : EM_D = -0{,}17$$

B) Darstellung der trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

1. Darstellung von trans-β-Dekalol.

Technisches Perhydro-β-naphtol wird zuerst im Vakuum mit dem Birectifikator fraktioniert, um den zuerst übergehenden Kohlenwasserstoff (Tetralin, Dekalin) zu entfernen. Die trans-reichen Alkoholanteile gehen dann zunächst über, während cis-reichere Anteile zurückbleiben. Die Weiterverarbeitung auf trans-Dekalol geschieht nach der von Hückel angegebenen Weise durch Oxydation des Alkoholgemisches zum Keton, fraktionierte Destillation desselben zur Anreicherung des trans-Ketons, und nachfolgende alkalische Reduktion.

2. Darstellung von trans-Oktalin.

a) mit $KHSO_4$

200 g trans-β-Dekalol Schmp. 75° wurden in 4 Portionen zu 50 g nach der Vorschrift von Leroux aufgearbeitet. Ausbeute 110 g Oktalin. Zur Kontrolle der Werte von Mentzel wurde eine Mittelfraktion zweimal über Natrium destilliert; sie zeigte den Schmp.—20—21° (bestimmt an einer Menge von ca. 15 g mit eingetauchtem Pentanthermometer); Mentzel fand —24°.

$$d_4^{16,2} = 0{,}8945, \text{ daraus } d_4^{20} = 0{,}8907$$

	$n^{16,9}$	M gef.	M ber.:	E M
Hα	1,48118	43,363	43,293	+0,07
D	1,48477	43,640	43,511	+0,13
Hβ	1,49114	44,127	44,074	+0,05
Hγ	1,49699	44,573	44,506	+0,07

Bei der Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat tritt nebenher in ganz geringem Maße auch Oxydation ein; das zurückgewonnene trans-β-Dekalol riecht charakteristisch nach trans-β-Dekalon.

b) Wasserabspaltung mit Naphtalinsulfosäure[53]).

15 g trans-β-Dekalol werden mit 1 g Naphtalinsulfosäure 5 Stunden auf 200° erhitzt; die Ausbeute wechselt von 60 bis 80%, zur Reinigung wird der Kohlenwasserstoff (I) zweimal über Natrium im Vakuum destilliert, im Kohlensäureschnee wird er fest, hat aber einen unscharfen Schmelzpunkt (—40°).

Ein anderes Präparat (II) — nur mit anderer Naphtalinsulfosäure dargestellt — erstarrt dagegen nicht. Die Konstanten der Präparate I und II sind folgende:

I. $d_4^{13,8} = 0{,}9133$ daraus $d_4^{20} = 0{,}9071$

$n_D^{13,8} = 1{,}49675$ „ $n_D^{20} = 1{,}49396$

$M_D = 43{,}60$ (+0,09)

II. $d_4^{13,8} = 0{,}9062$, daraus $d_4^{20} = 0{,}900$

$n_D^{13,8} = 1{,}49236$ „ $n_D^{20} = 1{,}48952$

$M_D = 43{,}61$ (+0,10)

Auch hier scheint die Beschaffenheit der Naphtalinsulfosäure einen großen Einfluß auf den Gang der Abspaltung zu haben.

[53]) Grün, B. 59,1, 55 (1926).

In der folgenden Tabelle sind Dichten, Brechungsindizes und Mol-Refraktionen der bisher dargestellten trans-Oktaline verglichen (s. Diss. Mentzel S. 33). Temp. 20°.

	d_4^{20}	n_D^{20}	M	E M
$KHSO_4$				
Friedrich I	0,8907	1,4833	43,64	+0,13
Mentzel I	0,8917	1,4828	43,52	+0,01
Mentzel II	0,8926	1,4841	43,64	+0,13
Leroux	0,8940	?	43,32	—0,19(?)
Eisenlohr	0,9009	1,4880	43,54	+0,03
Naphtal. Sulfos.				
Friedrich II	0,9071	1,4939	43,60	+0,09
Friedrich III	0,900	1,4896	43,61	+0,10

Das ganze Problem der cis- und trans-Oktaline bleibt, wie die Tabellen zeigen, nach wie vor ungeklärt und undurchsichtig; eine Aufklärung im Rahmen dieser Arbeit zu schaffen, war in Anbetracht des von vornherein festgelegten Endziels derselben unmöglich, ist jedoch dringend erforderlich.

3. Oxydation des trans-Oktalins zur trans-Hexahydrophenylendiessigsäure.

105 g trans-Oktalin werden in 15 Portionen zu 7 g, wie beim cis-Oktalin beschrieben, oxydiert und aufgearbeitet. Die Oxydation geht langsamer vor sich als in der cis-Reihe, und ist erst nach $3^1/_2$ bis 4 Stunden beendet. Das zurückgewonnene Oktalin läßt sich bedeutend schneller verarbeiten: 7 g sind in 2 Stunden oxydiert. Ähnliches hat Hückel[54]) bei der Oxydation des Dihydronaphtalins beobachtet; der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff enthält das entsprechende Diol — durch Beobachtungen am cis-Oktalin ist dies sehr wahrscheinlich gemacht worden — und läßt sich deshalb leichter oxydieren. Die nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Rohsäure wird aus ziemlich

[54]) Hückel, Diss. Göttingen 1920, S. 14.

viel Wasser mit Tierkohle umkristallisiert; die ausgeschiedenen Kristalle werden noch weiter durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und schmelzen dann bei 166 bis 167°. Die so erhaltene trans-Säure kristallisiert in derben Spießen.

Durch Eindampfen der wässrigen Mutterlaugen erhält man noch weitere Kristallmengen, die jedoch unscharf bei 121—126° schmelzen. Sie werden aus viel Wasser fraktioniert kristallisiert; die erste Kristallfraktion schmilzt bei 141—143° und ist reine trans-Hexahydro-zimt-o-carbonsäure und als solche schon an der Kristallform erkennbar; Mischschmelzpunkt gibt keine Depression.

Die Cyclohexan-1, 2-diessigsäure und die Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure bilden miteinander ein Eutektikum vom Schmp. 126—130°, das bis zu 20% der erhaltenen kristallisierten Anteile ausmacht; durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhält man ähnlich wie beim cis-Oktalin einen braunen öligen Rückstand, aus dem im Laufe der Zeit einige Kristalle herauskommen; in der Hauptsache bleibt er ölig. Insgesamt erhält man aus 105 g Oktalin 50 g Cyclohexandiessigsäure, 10 g eutektisches Gemisch und etwa 50 g saure Rückstände.

Derivate der trans-Säure.

1. Dianilid.

0,5 g Säure werden mit 1,2 ccm Anilin eine halbe Stunde auf dem Sandbad erwärmt, bis die ganze Masse fest ist. Der nach dem Abblasen des Anilins erhaltene Rückstand wird auf dem Wasserbad zweimal mit Sodalösung behandelt, um unveränderte Säure und eventuell gebildetes Mono-Anilid zu entfernen. Durch Ansäuern der Sodaauszüge erhält man neben unveränderter Säure ein Mono-Anilid vom Schmp. 179°, das auch schon aus der Mischsäure erhalten wurde.

Das Dianilid schmilzt bei 283°, ist sehr schwer löslich und identisch mit dem Dianilid, das aus der Mischsäure erhalten wurde.

3,535 mg Sbst. 0,246 ccm N (17° 736 mm)
$C_{22}H_{26}O_2N_2$ ber. 8,00 % N, gef. 7,92 %.

2. Diäthylester der trans-Cyclohexan-1, 2-diessigsäure.

10 g Säure werden mit 90 ccm absolutem Alkohol und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Der Ester siedet bei 182° und 21 mm; Ausbeute 10 g. Die Konstanten sind zugleich mit den Konstanten des cis-Esters in der Tabelle angegeben:

	d_4^t	d_4^{20}	n_D^t	n_D^{20}	M_D	E. M_D
cis-Ester	1,0374 $^{t=}_{12,8°}$	1,0302	$^{t=}_{12,2°}$ 1,46156	1,45805	67,79	—0,17
trans-Ester	1,0301 $^{t=}_{14,2°}$	1,0244	$^{t=}_{15,0°}$ 1,45887	1,45662	67,93	—0,03

Der cis-Ester zeigt entsprechend der Regel von Auwers-Skita höhere Dichte, höheren Brechungsindex; die Molekularrefraktion des trans-Esters ist normal, der cis-Ester zeigt eine kleine Depression.

Spaltung der trans-Cyklohexan-1, 2-diessigsäure in ihren optischen Antipoden.

Die Säure wird mit der zweifachen Menge Cinchonidin in viel heißem Wasser gelöst; das eine Cinchonidin-Salz ist sehr schwer löslich und scheidet sich in der Kälte ab, es wird zweimal aus Wasser umkristallisiert; mit verdünnter Schwefelsäure wird daraus die Säure dargestellt. Das andere leichtlösliche Cinchonidin-Salz bleibt in den Mutterlaugen und wird daraus durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure isoliert. Beide Antipoden sind im Gegensatz zur Razemsäure, die derbe Spieße bildet, weiche wollige Nädelchen vom Schmp. 148--150°. In gleichem Verhältnis zusammengemischt ergeben sie Razemsäure vom Schmp. 165°.

Synthesen des cis- und trans-β-Hydrindanons.

Cis-β-Hydrindanoncarbonester.

Durch Esterkondensation des cis-Cyklohexan-1, 2-diessigsäure-diäthylesters.

37 g cis-Ester werden mit Natriumalkoholat aus 3,3 g Natrium und 65 ccm absolutem Äthylalkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt ist flüssig; es wird vorsichtig mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser, Sodalösung, Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wieder entäthert. Ausbeute 31 g Rohester.

Bei der Vakuumdestillation geht der Ester von 170 bis 172° — 21 mm — über. Er ist weniger sauer als der Ketopentamethylencarbonester[55]) und gibt mit NaOH nach einiger Zeit ein Natriumsalz; mit Kupferacetat entsteht erst auf Zusatz von NaOH ein ätherlösliches grünes Kupfersalz, während der entsprechende Ketopentamethylenkarbonester ohne Natronlauge sofort ein Kupfersalz gibt.

Mit Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat entstehen keine kristallisierten Derivate. Der Ketokarbonester zeigt deutliche Enolreaktion und kristallisiert in der Kälte nicht.

Trans-β-Hydrindanoncarbonester.

Durch Esterkondensation des trans-Cyklohexan-1,2-diessigsäure-diäthylesters.

6 g Ester werden mit Natriumäthylat aus 0,6 g Natrium, 7,9 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und wie beim cis-Ester beschrieben aufgearbeitet. 4,4 g Rohprodukt. Sdp. 160—163° 20 mm; 3,4 g.

Der trans-Ketoncarbonester zeigt im Gegensatz zum cis-Ester mit $FeCl_3$ kaum Enolreaktion in der Kälte, in der Wärme tritt dagegen deutliche Blaufärbung ein. Mit verdünnter Natronlauge entsteht sofort ein schwerlösliches Natriumsalz, mit Kupferacetat allein bekommt man kein Kupfersalz, sondern erst wieder auf Zusatz von NaOH.

Cis-β-Hydrindanon.

1. Aus cis-β-Hydrindanon-carbonester.

25 g Ketocarbonester werden mit verdünnter Schwefelsäure (20 ccm Schwefelsäure, 60 ccm Wasser) $1^1/_2$ Stunden

[55]) Dieckmann, A. 317, 52 (1901).

unter Rückfluß gekocht, und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das aus dem Destillat gewonnene Keton wird auf das Semicarbazon verarbeitet: 20 g Rohketon in 40 ccm CH_3OH gelöst, dazu tropfenweise eine Lösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Natriumacetat in 60 g Wasser zugegeben.

Das Semicarbazon schmilzt bei 210°, nach weiterem Umkristallisieren aus viel Methylalkohol bei 215—216°[56]).

2. Durch Destillation der cis-Säure mit Essigsäureanhydrid.

3 g reine cis-Säure werden mit 6,5 ccm Essigsäureanhydrid im Luftbad etwa eine Stunde auf 140° erhitzt, und dann bei langsam steigender Temperatur das Essigsäureanhydrid abdestilliert. Von 200° ab färbt sich der Retorteninhalt braun und entwickelt CO_2, von 240—250° geht das Keton über. Es wird eine Stunde auf dem Wasserbad mit Sodalösung behandelt, dann ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand wird auf Semicarbazon verarbeitet, man erhält 1,1 g Semicarbazon, entsprechend 53% Ausbeute.

Trans-β-Hydrindanon.

1. Durch Verseifen des Ketokarbonesters und CO_2-Abspaltung

erhält man das trans-Keton, das in Form seines Semicarbazons abgeschieden und identifiziert wurde; in größerem Maße wurde der Versuch nicht ausgeführt. Es ist überhaupt besser, das Keton nicht durch Esterkondensation darzustellen, denn schneller und mit besserer Ausbeute erhält man es

---

[56]) Aus den Mutterlaugen erhält man in sehr geringer Menge ein Semicarbazon, das bei 170° schmilzt. Beim Umkristallisieren wandelt es sich jedoch wieder in das Smc. vom Schmp. 215—216 um: wahrscheinlich handelt es sich um ein Isomeres in folgendem Sinne:

$$C=N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \rightleftharpoons CH-N=N-CO\cdot NH_2.$$

2. durch Destillation der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid.

15 g trans-Säure werden mit 32 ccm Essigsäureanhydrid angesetzt. Die Reaktion verläuft analog wie in der cis-Reihe und liefert 11,2 g Semicarbazon = 79 % Ausbeute. Bei Versuchen mit kleineren Mengen bekommt man infolge unvermeidlicher Arbeitsverluste geringere Ausbeuten (60 %); auf jeden Fall ist bei der Bildung des trans-Ketons keine Benachteiligung der Ringbildung gegenüber dem cis-Keton festzustellen.

Cis + trans-β-Hydrindanon aus Mischsäure durch Destillation mit Essigsäureanhydrid.

2 g durch fraktioniertes Auskochen gereinigte Mischsäure werden, wie üblich, auf das Keton verarbeitet. Das entstandene Ketongemisch wird in das Semicarbazon und das Oxim verwandelt. Man erhält so 2 Semicarbazone und 2 Oxime: die Hauptmenge des Semicarbazons schmilzt bei 235°, aus den Mutterlaugen erhält man ein Semicarbazon Schmp. 207°; das erhaltene Oxim schmilzt bei 159°, aus den Mutterlaugen erhält man ein zweites Oxim vom Schmp. 80°.

Das Mischketon haben schon Borsche und Lange[57]) bereitet. Sie fanden bei der thermischen Zersetzung der Ca-Salze besonders gute Ausbeuten an Keton, für dessen Semicarbazon sie den Schmp. 235° angeben; eine Trennung in die Isomeren, an deren Existenz sie auch dachten, haben sie jedoch nicht ausgeführt.

Hydrierung des β-Hydrindons.

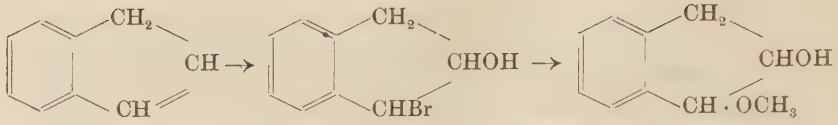
1. Darstellung von β-Hydrindon[58]).

Man geht aus vom Inden, dieses wird in das Oxybromid verwandelt, und daraus durch Umsetzen mit Natriummethylat der Hydrindenglykol-methyläther dargestellt.

---

[57]) Borsche und Lange, a. a. O.

[58]) Heusler und Schieffer, B. 32, 31, 1899.



Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Methyläther das β-Hydrindon.

Nach dieser Vorschrift wird der Monomethyläther nicht isoliert, sondern gleich auf β-Hydrindon weiter verarbeitet; besser ist es jedoch, den Monometyläther zu isolieren und zu destillieren; die Ausbeuten an Hydrindon sind so bessere.

Insgesamt erhält man aus 40 g Inden 25—27 g β-Hydrindon; es kristallisiert aus wenig Methylalkohol in prächtigen langen Spießen.

2. Hydrierung nach Willstätter.

20 g β-Hydrindon werden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Platin hydriert. Die Anfangsgeschwindigkeit, mit der der Wasserstoff aufgenommen wird, ist 800 ccm pro Stunde; nach der Aufnahme von etwas mehr als 1 Mol sinkt die Absorptionsgeschwindigkeit auf etwa 50 ccm pro Stunde. Es wird deshalb aktiviert, die Hydrierung geht dann mit einer Stundengeschwindigkeit von 300—400 ccm zu Ende. Manchmal ist es erforderlich, noch ein zweites Mal zu aktivieren; einmal — mit anderem Katalysator — trat erst nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff fast völliger Stillstand ein. Es werden jedoch nicht 4 Mol H_2 aufgenommen, sondern immer 5. Die Reduktion geht also weiter bis zum Kohlenwasserstoff, der in Eisessig schwer löslich ist und sich gegen Ende der Hydrierung in feinen Tröpfchen in der Ente ausscheidet.

Nach Beendigung der ersten Hydrierung wurde vom Platin abdekantiert und neues Hydrindon — insgesamt noch 50 g — zugegeben; zum Schluß wurden alle Hydrierungen gemeinsam aufgearbeitet.

Die Eisessiglösung wird mit NaOH neutralisiert, die Lösung ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet, entäthert und destilliert:

Fraktion I 62° 21 mm, 32 g,
Fraktion II 117—121° 23 mm, 32 g.

Fraktion I

ist Kohlenwasserstoff und wird einmal über Natrium bei gewöhnlichem Druck destilliert; Sdp. 166—167°. Nach 12 stündigem Erhitzen mit reiner konzentrierter H_2SO_4 — die öfters erneuert wird — auf dem Wasserbade wird der Kohlenwasserstoff mit Wasser und Sodalösung gut durchschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, und noch zweimal über Natrium destilliert. Er wird im Kohlensäureschnee nicht fest und zeigt folgende Konstanten:

$$d_4^{11,7} = 0{,}8872, \text{ daraus } d_4^{20,0} = 0{,}8789$$
$$n_D^{12,0} = 1{,}47500, \text{ daraus } n_D^{20} = 1{,}47140$$
$$M_D = 39{,}41 \text{ (ber. 39,36).}$$

Das so erhaltene Hydrindan ist schon von Eijkman[59]), Zelinsky[60]) beschrieben. Eijkmann erhielt es durch Hydrierung von Hydrinden nach Sabatier; Zelinsky hydrierte das Inden direkt und fand für den Kohlenwasserstoff folgende Konstanten:

$$d_4^{20} = 0{,}8745, \quad n_D^{20} = 1{,}4691, \quad M_D = 39{,}49.$$

Die Konstanten stimmen nicht vollkommen mit den obigen überein; da das Hydrindan jedoch in zwei Isomeren zu existieren vermag und wohl beide Male ein Gemisch erhalten wurde, können erst die Konstanten der reinen Formen über die Zusammensetzung der obigen Kohlen-

[59]) C. 1903, II, 989.
[60]) B. 57, 2060 [1924].

wasserstoffe entscheiden lassen. Übrigens braucht die mangelnde Kristallisationsfähigkeit, die beim Hydrindan beobachtet wurde, nicht unbedingt durch dessen Uneinheitlichkeit hervorgerufen zu werden, denn das einheitliche Cyklopentan zeigt ein sehr schlechtes Kristallisationsvermögen; es ist nicht in kristalliertem Zustande erhalten worden.

Fraktion II

enthält außer Hydrindanol noch Hydrindanon, das man mit Semicarbazid-hydrochlorid fällt; 5,2 g Semicarbazon Schmp. 210°. Die vom Semicarbazid abfiltrierte Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gut durchgeschüttelt und auf Hydrindanol weiter verarbeitet. Die so erhaltene ketonfreie Alkoholfraktion wird in Kohlensäureschnee und in Kältemischung nicht fest; es liegt ein Gemisch vor.

Derivate des Alkoholgemisches.

1. Phtalat.

1 g Alkohol wird mit 1 g Phtalsäureanhydrid 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Das dickflüssige Reaktionsgemisch kristallisiert nach einigen Tagen und wird zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols zweimal mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht, sodann mit Wasser einige Zeit stehen gelassen, um überschüssiges Anhydrid in Phtalsäure zu verwandeln; diese bleibt beim Auflösen in Benzol zurück und durch Abdunsten des Benzols erhält man unreines Phtalat vom Schmp. 94—96°. Durch vielmaliges Umkristallisieren aus leicht siedendem Petroläther erhält man schließlich das reine Phtalat in schönen Blättchen vom Schmp. 109—110°.

2,778 mg Sbst. · 7,211 mg CO_2, 1,860 mg H_2O
$C_{17}H_{20}O_4$ ber. C 70,82%, gef. 70,83%
„ H 6,99%, „ 7,49%.

Aus den Mutterlaugen des Petroläthers erhält man zuerst ölige, nach längerer Zeit festwerdende Kristalle vom un-

scharfen Schmp. 80—85°, jedoch in sehr geringer Menge, sodaß eine Reindarstellung des zweifellos vorhandenen zweiten Phtalats nicht möglich war.

Durch zweistündiges Kochen des reinen Phtalats Schmp. 109° mit überschüssiger Natronlauge erhält man den einen cis-Alkohol rein; der Schmelzpunkt — der allerdings nur mit wenig Substanz bestimmt werden konnte — liegt bei + 1°. Der Alkohol riecht etwas ketonartig, aber nicht sehr stark; da das Alkoholgemisch aber einen intensiven durchdringenden Geruch besitzt, muß dies durch den zweiten noch nicht isolierten Alkohol bedingt sein.

2. Urethan.

2 g Alkohol werden mit 1,6 ccm Phenylisocyanat und 3 ccm absolutem Äther 24 Stunden im Exsikkator stehen gelassen. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei; die Kristalle schmelzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 102—103°.

0,091 g Sbst. : 4,5 ccm N (17° 748 mm)
gef. 5,61% N
0,1416 g Sbst. : 6,8 ccm N (18° 748 mm)
gef. 5,43% N
$C_{16}H_{21}O_2N$ N theor. 5,41%

Aus den Mutterlaugen erhält man noch weitere Kristalle vom Schmp. 82—85°, aus denen sich das Urethan Schmp. 82° isolieren läßt. Es wird später beschrieben.

Bei der Hydrierung des β-Hydrindons nach Willstätter entstehen also 2 Alkohole und zwar überwiegend der Alkohol vom Schmp. + 1°, in geringerer Menge der Alkohol, dessen Urethan bei 82° schmilzt.

Hydrierung des β-Hydrindons nach Skita

a) in saurer Lösung.

30 g β-Hydrindon 1 g Platinkolloid, 2 g Platin (= 20 ccm Platinchlorwasserstoffsäure), 60 ccm Eisessig.

Die Wasserstoffaufnahme geht bei einem Druck von 2—3 Atmosphären mit einer Geschwindigkeit von 15,2 l pro Stunde vor sich und ist nach $2^1/_2$ Stunden beendet. Es werden 29,6 l (statt 20,1 l) Wasserstoff aufgenommen.

Das Hydrierungsprodukt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat alkalisch gemacht, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Rohprodukt (32 g) der Vakuumdestillation unterworfen:

Frakt. I	54°	17 mm	23,8 g
Frakt. II	112—118°	14 mm	4,1 g

Die Hydrierung des β-Hydrindons in essigsaurer Lösung nach Skita liefert also — als Mittel aus verschiedenen Hydrierungen — rund 85% Kohlenwasserstoff, 15% Alkohol. Der so entstandene Kohlenwasserstoff besitzt die gleichen Konstanten wie der nach Willstätter erhaltene.

Hydrindan nach Willstätter	Hydrindan nach Skita
$d_4^{11,7} = 0{,}8872$, daraus	$d_4^{15,3} = 0{,}8849$, daraus
$d_4^{20,0} = 0{,}8789$	$d_4^{20} = 0{,}8802$
$n_D^{12,0} = 1{,}47500$, daraus	$n_D^{16,8} = 1{,}4727$, daraus
$n_D^{20,0} = 1{,}4716$	$n_D^{20,0} = 1{,}4714$

Für das Hydrindan nach Skita sei noch die Dispersion angeführt:

	n	M ber.	M gef.	E M
Hα	1,46934	39,194	39,156	—0,03
D	1,47274	39,376	39,309	—0,05
Hβ	1,47770	39,783	30,753	—0,03
Hγ	1,48257	40,148	40,100	—0,05

Die erhaltene Alkoholfraktion besteht wieder aus dem Gemisch der beiden Alkohole; außerdem entsteht immer noch cis-Keton in geringerer Menge.

b) in neutraler Lösung.

Die Hydrierung des β-Hydrindons nach Skita in neutraler Lösung ist einmal abhängig von der Konzentration des angewandten Platinkolloids.

Das gewöhnlich bereitete Kolloid enthält insgesamt auf 120 ccm Flüssigkeit 1 g Platin. Versucht man nun damit 10 g Hydrindon zu hydrieren, — wobei also auf 10 g Substanz 1 g Platin kommt — so gelingt die Hydrierung nicht. Setzt man nun 0,5 g Platin (als Platinchlorwasserstoffsäure) zu, so setzt die Wasserstoffaufnahme ein; ebenso geht die Hydrierung von vornherein, wenn man sich etwas konzentrierteren Katalysator bereitet, der auf 120 ccm Flüssigkeit 1,5 g Platin enthält, und damit die Hydrierung ansetzt.

Um nun zu untersuchen, ob die Hydrierung nur von einer bestimmten Konzentration des Platins abhängig ist und nicht von der absoluten Menge des Katalysators, oder ob beide Faktoren zusammen wirken, wurden folgende Versuche angestellt:

120 ccm Platinkolloidlösung, die 1,5 g Platin enthielten, wurden in drei Teile von je 40 ccm geteilt, um für den Vergleich Kolloidlösungen mit gleicher Teilchengröße zu haben, und die Hydrierung von 10 g Hydrindon versucht.

1. mit 40 ccm Kolloid = 0,5 g Platin

weder in der Kälte noch bei 40° wird Wasserstoff absorbiert.

2. mit 80 ccm Kolloid = 1 g Platin

erfolgt in der Kälte keine Aufnahme. Bei 40° dagegen werden 3 Mol Wasserstoff aufgenommen, die Hydrierung ist nicht bis zum Alkohol zu Ende gegangen, teilweise hat sich das cis-Keton gebildet (mit Semicarbazidhydrochlorid isoliert).

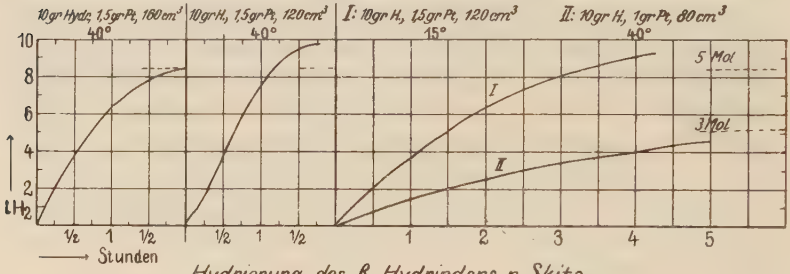
3. 120 ccm Kolloid = 1,5 g Platin

bewirken schon eine Aufnahme in der Kälte; die Hydrierungsgeschwindigkeit ist zwar nur 2 l pro Stunde, die Reaktion geht jedoch vollständig zu Ende, 9,3 l werden

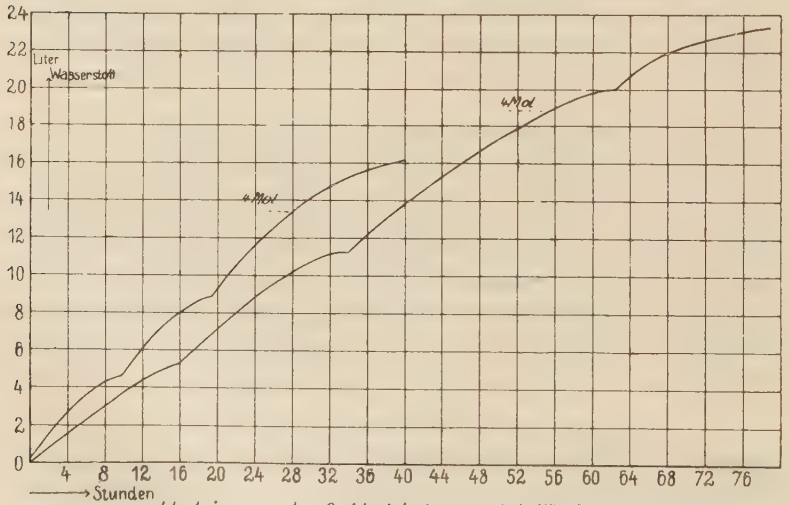
in $4^1/_4$ Stunden aufgenommen (ber. 7,6 l). Die Aufarbeitung ergibt:

Frakt. I	67°	22 mm	4,6 g
„ II	117°	22 „	4,0 „

Die Fraktion II gibt mit Semicarbazidmischung 1,4 g Semicarbazon vom Schmp. 215/16°, außerdem gibt sie mit Phenylisocyanat ein Gemisch der beiden den cis-Alkoholen entsprechenden Urethane.



Hydrierung des β-Hydrindons n. Skita



Hydrierung des β-Hydrindons nach Willstätter

Es sind also bei der Hydrierung des β-Hydrindons nach Skita in neutraler Lösung die beiden cis-Alkohole und das cis-Keton entstanden, entsprechende trans-Derivate wurden nicht gefunden, dagegen ist es möglich, daß der entstandene Kohlenwasserstoff trans-Hydrindan enthält.

Um vom β-Hydrindon schnell und mit größtmöglichster Ausbeute zu den entsprechenden cis-Hydrindanolen und dem cis-Hydrindanon zu kommen, ist es also am besten, in neutraler Lösung nach Skita in der Kälte zu hydrieren, und dabei einen Katalysator anzuwenden, der auf 120 ccm Flüssigkeit mindestens 1,5 g Platin enthält, denn die Hydrierung ist sowohl von der Konzentration des Platins, als auch von seiner absoluten Menge abhängig.

Bei der Hydrierung in der Wärme verändert sich anscheinend das β-Hydrindon etwas, es bilden sich schwer flüchtige Produkte, die das Platin verunreinigen, und dadurch werden hier nicht die Ausbeuten erzielt wie beim Arbeiten bei Zimmertemperatur.

Cis-β-Hydrindanon.

Das synthetisch aus cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure gewonnene Keton einerseits, und das Hydrindanon, das bei der Hydrierung des β-Hydrindons entsteht, sind identisch, wie ein Vergleich zeigt.

Synthet. Keton	Hydrier. Keton
Schmp. + 10°	Schmp. + 10°
Sdp. 109° 23 mm	Sdp. 113° 26 mm
$d_4^{15,5} = 1{,}0022$, daraus	$d_4^{15,2} = 1{,}0028$ daraus
$d_4^{20,0} = 0{,}9977$	$d_4^{20,0} = 0{,}9980$
abg. Winkel (Gr. Ref.)	abg. Winkel (Gr. Ref.)
40° 44' (16,7°)	40° 43' (17,0°)
$n_D^{16,7} = 1{,}48457$	$n_D^{17,0} = 1{,}48467$

n	M gef.	M ber.	E M
Synth. Keton			
Hα 1,48186	39,324	39,199	+ 0,125
D 1,48457	39,513	39,372	+ 0,141
Hβ 1,49070	39,947	39,799	+ 0,148
Hγ 1,49618	40,318	40,170	+ 0,148
Hydr. Keton			
Hα 1,48186	39,324	39,199	+ 0,125
D 1,48467	39,520	39,372	+ 0,148
Hβ 1,49070	39,938	39,799	+ 0,139
Hγ 1,49618	40,318	40,170	+ 0,148

Semicarbazon.

Analyse: 3,217 mg Subst.: 0,613 cm^3 N, 21°, 738,5 mm $C_{10}H_{17}N_3O$ ber. 21,55%, gef. 21,46% N.

Oxim,

aus der methylalkoholischen Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat dargestellt fällt zuerst ölig aus, wird nach einiger Zeit kristallin, Schmp. 80°.

Analyse: 3,185 mg Subst.: 0,258 cm^3 N_2 (19,5°, 744,5 mm) $C_9H_{15}ON$, ber. N 9,12%, gef. 9,27%.

Trans-β-Hydrindanon.

Das über das Semicarbazon gereinigte Keton schmilzt bei —12° und besitzt einen intensiven Geruch. Sdp. 98°, 19 mm.

$$d_4^{17,0} = 0{,}9807$$

	n	M gef.	M ber.	E M
Hα	1,47406	39,58	39,20	+ 0,38
D	1,47687	39,78	39,37	+ 0,41
Hβ	1,48291	40,21	39,80	+ 0,41
Hγ	1,48805	40,58	40,17	+ 0,41

Das trans-β-Hydrindanon zeigt also deutlich eine Exaltation von + 0,4.

Das Semicarbazon ist bedeutend schwerer löslich als das entsprechende Semicarbazon des cis-Ketons; Schmp. 243°. Der Schmelzpunkt des Oxims ist 161°.

Reduktion des cis-Ketons.

1. Durch katalytische Hydrierung.

1 ccm Hydrindanon wird mit 0,2 g Platin in 8 ccm Eisessig hydriert. Die Maximalgeschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme beträgt 90 ccm pro Stunde, gegen Ende läßt sie nach. Insgesamt werden in drei Stunden 205 ccm H_2 absorbiert (ber. 162). Die vom Platin abfiltrierte Flüssigkeit wird alkalisch gemacht, ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wird im Vakuum destilliert. Sdp. 113—117°, 14 mm.

Der gesamte Alkohol (0,6 g), der in Ätherkohlensäureschnee nicht kristallisiert, wird in das Urethan übergeführt. Dieses schmilzt unscharf bei 97°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 102—103°.

Aus den Mutterlaugen erhält man noch geringe Mengen des Urethans vom Schmp. 82°.

Beide Urethane wurden schon aus den Alkoholen der katalytischen Hydrierung dargestellt; der Unterschied in der Kristallform ist charakteristisch; das Urethan vom Schmp. 103° — das dem Alkohol vom Schmelzpunkt + 1° zugehört — bildet lange, durchsichtige Nadeln; das Urethan Schmp. 82° ist etwas leichter löslich und bildet drusenförmige undurchsichtige Kristalle.

2. Alkalische Reduktion.

3,7 g Keton werden in 55 ccm absolutem Alkohol gelöst und durch Eintragen von 3,7 g Natrium reduziert. Aufarbeitung wie üblich. Der entstandene Alkohol ist noch ketonhaltig (Semicarbazidprobe) und wird deshalb nochmals in alkoholischer Lösung mit 1 g Natrium nachreduziert.

Ausbeute 1,2 g Alkohol, der in Ätherkohlensäureschnee nicht fest wird.

Urethan

schmilzt unscharf bei 87°; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus leicht siedendem Petroläther erhält man als schwerlösliche Anteile wenig Urethan vom Schmp. 103° (etwa 10%), die Hauptmenge schmilzt bei 82°.

3,047 mg Sbst: 0,149 ccm N (19,5°, 743 mm)
ber. 5,41% N gef. 5,58% N.

Es entstehen also sowohl bei der katalytischen wie bei der alkalischen Reduktion zwei Alkohole, wie die Aufarbeitung der Urethane eindeutig ergibt; um den Alkohol vom Schmp. 1° zu erhalten, ist es am besten, β-Hydrindon zu hydrieren oder cis-β-Keton katalytisch zu reduzieren. Die Darstellung des anderen cis-Alkohols durch alkalische Reduktion des cis-Ketons wird bei Anwendung größerer Mengen über das Phtalat ebenfalls gelingen.

Trans-Hydrindanol Schmp. 17°

durch Reduktion von trans-β-Hydrindanon Schmp. — 12°.

1 g trans-Keton wird mit 0,2 g Platin, in 8 ccm Eisessig gelöst, hydriert. In einer Stunde werden 200 ccm aufgenommen (ber. 162); die Aufarbeitung erfolgt wie beim cis-Alkohol; Ausbeute 0,6 g.

Das trans-Hydrindanol siedet bei 102° 13 mm und riecht ziemlich schwach, beinahe ketonähnlich, jedoch ganz anders als das trans-Keton, das sehr intensiv riecht. Schmp. + 17°.

Urethan.

0,6 g Alkohol, 0,55 ccm Phenylisocyanat, 1 ccm absoluter Äther werden zusammen gemischt. Das Urethan zeichnet sich durch sehr große Bildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsfähigkeit aus und ist schon nach zwei Stunden kristallisiert; es sind weiche, seidenglänzende Nädelchen, die aus Petroläther umkristallisiert bei 114° schmelzen. Das erhaltene Urethan ist vollständig einheitlich.

3,612 mg Sbst. : 0,178 ccm N (20°, 738 mm)
$C_{16}H_{21}O_2N$: ber. 5,41% N gef. 5,57% N.

Oxydation des cis-Hdyrindanol-Gemisches zu cis-β-Hydrindanon.

Das bei der Hydrierung entstehende Alkoholgemisch wird mit Chromsäure zum Keton oxydiert:

6,5 g Hydrindanol werden in 14 ccm Eisessig gelöst und dazu langsam 3,5 g CrO_3 in 3,5 Wasser gelöst, zugegeben. Das bei der Wasserdampfdestillation übergehende Keton wird durch das Oxim Schmp. 80° charakterisiert.

Die Chromrückstände werden etwas eingedampft, wobei man so lange Schwefelsäure zugibt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Durch Ausziehen mit Äther erhält man wenig ölige Rückstände, die nach einigen Tagen zu rosettenförmigen Kristallen erstarren. Sie schmelzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 146° und sind identisch mit cis-Hexahydro-Homophtalsäure.

Analyse:
2,996 mg Subst.: 6,311 mg CO_2, 2,023 mg H_2O
$C_9H_{14}O_4$: ber. 58,04% C, 7,57% H; gef. 57,48% C,7,56% H.

Eine Probe der Kristalle wird auf dem Wasserbad mit Essigsäureanhydrid behandelt; der nach dem Abdampfen desselben hinterbliebene Rückstand schmilzt bei 52°, Mischschmelzpunkt mit Hexahydro-Homophtalsäureanhydrid Schmp. 59°, 52—59°.

Oxydation von trans-Hydrindanon zur trans-Hexahydrohomophtalsäure.

Die Oxydation mit Natriumhypobromit gibt schmierige Säuren, dagegen führt die Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Ziel:

0,3 g Keton, 1 g Kaliumpermanganat, 2 g KOH und 30 g Wasser.

Wie beim Hypobromit, so tritt auch hier beim Schütteln die Oxydation momentan ein, am besten fügt man Eis-

stückchen zu. Nach 10 Minuten ist der Ketongeruch verschwunden, die Oxydationsmischung wird mit Natriumbisulfitlösung versetzt bis zur Entfärbung und Lösung des Braunsteins, dann wird angesäuert und eingedampft, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man als ätherische Rückstände kristallisierte trans-Hexahydro-homophtalsäure Schmp. 156—164°.

Analyse:
5,217 mg Subst.: 11,110 mg CO_2, 3,54 mg H_2O
$C_9H_{14}O_4$: ber. 58,04% C, 7,57% H; gef. 58,08% C, 7,59% H.

Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Anhydrid schmilzt bei 79°, und gibt mit dem Anhydrid der trans-Hexahydrohomophtalsäure keine Depression.

Hydrierung der Hydrozimt-o-carbonsäure.

Die nach Straus und Hückel[61]) aus Dihydronaphtalin erhaltene Hydrozimt-o-carbonsäure ist anscheinend dimorph; meistens kristallisiert sie in glänzenden Blättchen, aus verdünnten Lösungen erhält man sie jedoch auch in langen klaren dünnen Nadeln, die mit der Zeit sich trüben und undurchsichtig werden, besonders schnell in der Wärme. Beide Modifikationen haben den gleichen Schmelzpunkt 167°.

30 g reine Säure werden mit 1 g Gummi arabicum-Platinkolloid (= 1 g Platin), 2 g Platin als H_2PtCl_6 unter Zusatz von 50 ccm Eisessig bei 45° in $1^3/_4$ Stunden hydriert.

Der nicht ausgeflockte Katalysator wird durch Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbad niedergeschlagen; aus der filtrierten Lösung scheidet sich in der Kälte ein Öl ab, das bald kristallisiert. Die Kristalle werden in einer Mischung von Wasser und Aceton gelöst; beim Durchsaugen von Luft verdampft das Aceton und die Säure fällt aus. Schmp. 101—103°.

Aus den Mutterlaugen erhält man geringe Mengen der trans-Hexahydrozimt-o-carbonsäure Schmp. 143°.

---

[61]) Hückel, Diss. Göttingen, 1920.

Äthylester
der cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure.

10 g Säure werden in 90 ccm absolutem Alkohol gelöst, 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und des Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Der Äthylester siedet bei 170° 16 mm.

$$d_4^{14,0} = 1{,}0345 \text{ daraus } d_4^{20} = 1{,}0285$$

$$n_D^{14,0} = 1{,}55857;\ M_D = 67{,}66 \text{ (ber. } 67{,}95)$$

$$EM_D = -0{,}29.$$

Umlagerung des cis-Esters mit Natriumäthylat[62]).

1. 2 ccm Ester werden mit Natriumäthylat aus 0,05 g Natrium, 0,77 ccm absolutem Alkohol $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird direkt durch $^3/_4$ stündiges Kochen mit starker NaOH verseift; die Zersetzung der erkalteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure ergibt jedoch unveränderte cis-Säure.

2. 2 ccm Ester und Natriumäthylat aus 0,1 g Natrium, 1,5 ccm absolutem Alkohol werden 3 Stunden erwärmt. Die Aufarbeitung ergibt eine Säure, die unscharf bei 135 bis 137° schmilzt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 141°. Ausbeute 0,7 g = 50%.

Die Umlagerung dieses Esters mit nur einer Carboxylgruppe am Ring geht also bedeutend langsamer vor sich als die Umlagerung des cis-Hexahydrophtalsäurediäthylesters, der zwei orthoständige Carboxylgruppen am Ring trägt.

Vergleich der Dianilide von cis-Hexahydrophenylendiessigsäure und trans-Hexahydrozimt-o-carbonsäure.

Aus der oben erhaltenen trans-Hexahydrozimt-o-carbonsäure wird das Dianilid dargestellt, Schmp. 214°. Mit dem

[62]) Hückel, B. 58. 457 (1925).

Anilid der cis-Hexahydrophenylendiessigsäure vom gleichen Schmelzpunkt zusammengemischt, ergibt sich eine Depression auf 190°.

Vergleich der Semikarbazone von α-Hydrindanon und cis-β-Hydrindanon.

Aus dem cis-Hexahydrozimt-o-carbonsäurediäthylester wird nach den Angaben von Goth[63]) durch Esterkondensation und nachfolgende Verseifung mit CO_2-Abspaltung das α-Hydrindanon dargestellt. Schmelzpunkt des Semikarbazons 210°; bei schnellem Erhitzen 214°; der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon des cis-β-Ketons liegt bei 190°.

---

[63]) Diss. Göttingen, 1925.

Lebenslauf.

Ich wurde am 6. September 1902 als Sohn des Kaufmanns Karl Friedrich zu Pfullingen (Württ.) geboren. Zuerst besuchte ich die Volksschule, dann die Realschule in Pfullingen; an der Oberrealschule in Reutlingen legte ich dann im Sommer 1920 die Reifeprüfung ab.

Im W.-S. 1920/21 begann ich meine Studien in Tübingen. S.-S. 1922 habe ich in Stuttgart studiert, die weitere Studienzeit bis zum zweiten Verbandsexamen verbrachte ich in Tübingen. Seit S.-S. 1924 bin ich in Göttingen immatrikuliert.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 1924 bis Mai 1926 im Göttinger Chemischen Institut unter Leitung von Herrn Dr. Hückel. Ich bin meinem verehrten Lehrer zu tiefem Dank verpflichtet für die vielseitige Anregung und Förderung, die er meiner Arbeit stets zuteil werden ließ.

Ich hörte Vorlesungen und Übungen folgender Herren:

in Tübingen: v. Blume, Bülow, Kliegl, Magnus, Meisenheimer, Neber, Thierfelder, Wahl, Wislicenus.

in Stuttgart: Grube, Gutbier, Regener, Schmidt.

in Göttingen: Frank, Hückel, Pohl, Rippel, Tammann, Windaus, Zsigmondy.